



Уральский
федеральный
университет

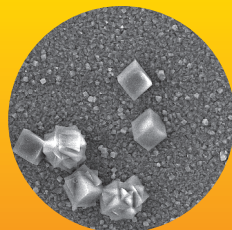
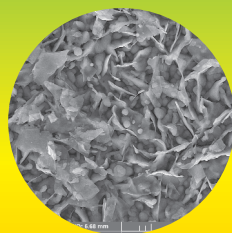
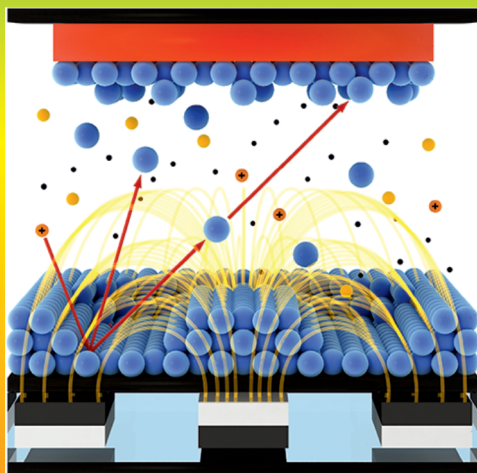
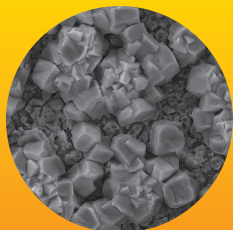
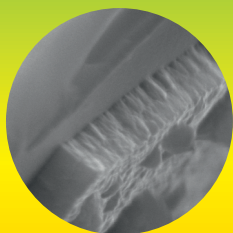
имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Химико-
технологический
институт

**Л. Н. МАСКАЕВА
Е. А. ФЕДОРОВА
В. Ф. МАРКОВ**

ТЕХНОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ

Учебное пособие



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

Л. Н. Маскаева, Е. А. Федорова, В. Ф. Марков

ТЕХНОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ

Учебное пособие

Рекомендовано
методическим советом Уральского федерального университета
в качестве учебного пособия для студентов вуза,
обучающихся по направлению подготовки
18.03.01 «Химическая технология»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2019

УДК 66.01(075.8)
МЗ13

Под общей редакцией
доктора химических наук, профессора *Л. Н. Маскаевой*

Рецензенты:
кафедра общей и неорганической химии
Самарского государственного технического университета
(заведующий кафедрой доктор химических наук, профессор *И. К. Гаркушин*);
М. Г. Зуев, доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН

Маскаева, Л. Н.

МЗ13 Технология тонких пленок и покрытий : учеб. пособие /
Л. Н. Маскаева, Е. А. Федорова, В. Ф. Марков ; [под общ. ред.
Л. Н. Маскаевой] ; М-во науки и высш. образования Рос.
Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал.
ун-та, 2019. – 236 с.

ISBN 978-5-7996-2560-3

В учебном пособии рассмотрены физико-химические принципы организации нанесения тонких пленок и покрытий, способы нанесения пленок с использованием как физических, так и химических технологий, методы определения толщин, фазового состава и функциональных свойств пленок халькогенидов металлов и области их применения в электронной технике и альтернативной энергетике.

Адресовано бакалаврам и магистрам, обучающимся по направлению 18.03.01 «Химическая технология»; может быть полезно студентам, специализирующимся в области химической технологии материалов и изделий электронной техники, а также инженерам и научным работникам, деятельность которых связана с получением и исследованием тонкопленочных, функциональных материалов для микро- и оптоэлектроники.

УДК 66.01(075.8)

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Глава 1. ПЛЕНКИ И ПОКРЫТИЯ	9
1.1. История становления тонкопленочных технологий	9
1.2. Классификация пленок и покрытий	11
1.3. Отличительные особенности тонкопленочного состояния вещества	15
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	18
Глава 2. ПОДЛОЖЕЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	19
2.1. Материалы подложек, их достоинства и недостатки	19
2.2. Требования, предъявляемые к подложкам	25
2.3. Подготовка поверхности подложек	30
2.4. Жидкостная очистка	33
2.5. Сухая очистка	41
2.6. Контроль состояния подготовленной поверхности подложки	51
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	52
Глава 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК НА ТВЕРДОЙ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ	54
3.1. Роль процессов адсорбции при межфазных взаимодействиях	54
3.2. Физико-химические аспекты процесса зарождения новой фазы	59
3.3. Теоретические представления зарождения пленок на поверхности	67
3.4. Процесс роста тонких пленок	70
3.4.1. Стадии формирования пленок	70
3.4.2. Механизмы роста пленок	76
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	78
Глава 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ (курсовая работа)	79
4.1. Общие сведения о гидрохимическом осаждении	80

4.2. Расчет граничных условий образования халькогенида, гидроксида и цианамид металла при осаждении тио-, селенокарбамидом	81
4.3. Расчет граничных условий образования сульфида и гидроксида металла при осаждении тиацетамидом	98
4.4. Расчет граничных условий образования селенида и гидроксида металла при осаждении селеносульфатом натрия	111
4.5. Учет кристаллизационного фактора при образовании твердой фазы халькогенида металла	120
<i>Приложение 4.1</i>	132
<i>Приложение 4.2</i>	145
<i>Приложение 4.3</i>	146
Глава 5. ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ	148
5.1. Гидрохимический синтез фоточувствительных пленок сульфида свинца в присутствии галогенидов аммония (лабораторная работа 1)	148
5.1.1. Структура и свойства сульфида свинца	149
5.1.2. Методы получения тонких пленок сульфида свинца	151
5.1.3. Гидрохимическое осаждение пленок сульфида свинца	152
5.1.4. Методы сенсibilизации пленок сульфида свинца	156
5.1.5. Методика гидрохимического осаждения пленок PbS	158
<i>Задание и порядок выполнения лабораторной работы</i>	162
<i>Требования к оформлению отчета</i>	163
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	164
5.2. Гидрохимический синтез твердых растворов замещения на основе сульфидов свинца и кадмия $Cd_xPb_{1-x}S$ (лабораторная работа 2)	165
5.2.1. Факторы изоморфного замещения в системе $CdS - PbS$	166
5.2.2. Механизм образования пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ при гидрохимическом осаждении	168
5.2.3. Методика гидрохимического осаждения пленок твердого раствора замещения $Cd_xPb_{1-x}S$	172

<i>Задание и порядок выполнения лабораторной работы</i>	175
<i>Требования к оформлению отчета</i>	176
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	177
5.3. Определение толщин тонких пленок халькогенидов металлов с использованием интерференционного микроскопа (лабораторная работа 3)	178
5.3.1. Методы определения толщин тонких пленок	179
5.3.2. Основы интерференционного измерения толщин тонких пленок	182
5.3.3. Методика интерференционного измерения толщин пленок и покрытий	186
<i>Задание и порядок выполнения лабораторной работы</i>	189
<i>Требования к оформлению отчета</i>	190
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	191
5.4. Исследование фотоэлектрических свойств гидрохимически осажденных пленок сульфида свинца PbS (лабораторная работа 4)	191
5.4.1. Природа инфракрасного излучения и его источники	192
5.4.2. Основные законы инфракрасного излучения	198
5.4.3. Приемники инфракрасного излучения	200
5.4.4. Параметры и характеристики приемников излучения	201
5.4.5. Измерение фоточувствительных характеристик пленок PbS	206
<i>Задание и порядок выполнения лабораторной работы</i>	209
<i>Требования к оформлению отчета</i>	210
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	211
5.5. Исследование фотоэлектрических свойств гидрохимически осажденных пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ (лабораторная работа 5)	212
5.5.1. Фотоэлектрические свойства пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ в зависимости от их состава	212
<i>Задание и порядок выполнения лабораторной работы</i>	214
<i>Требования к оформлению отчета</i>	216
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	217

5.6. Определение периода кристаллической решетки и состава гидроксиднохимически осажденных пленок твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ (лабораторная работа 6)	217
5.6.1. Структурные исследования тонких пленок сульфидов металлов	218
5.6.2. Правило Вегарда	222
5.6.3. Методика определения периода кристаллической решетки и состава твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$	224
<i>Задание и порядок выполнения лабораторной работы</i>	224
<i>Требования к оформлению отчета</i>	225
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	226
<i>Приложение 5.1</i>	227
<i>Приложение 5.2</i>	228
Список рекомендуемой литературы	229

ПРЕДИСЛОВИЕ

Тонкие пленки широко применяются в качестве функциональных, упрочняющих, светоотражающих, проводящих и диэлектрических материалов при формировании контактов, изготовлении печатных плат, элементов интегральных схем в микроэлектронике, создании светофильтров, элементной базы оптоэлектроники, в современных литографических процессах. Благодаря интенсивным экспериментальным и теоретическим исследованиям в разработке технологии тонких пленок в последние годы здесь достигнут значительный прогресс. Поскольку смена информации в области тонкопленочных технологий происходит относительно быстро, существует необходимость дать представление об основных технологических процессах, используемых в настоящее время, а также об их особенностях при формировании тонких пленок и покрытий различной природы.

В учебном пособии приводятся краткое описание основных понятий и представлений о структуре и функциональных свойствах тонких пленок, характеристика используемого подложечного материала; рассматриваются процессы зарождения пленок и механизмов их роста при физическом и химическом методах получения тонких пленок и покрытий, а также ряд вопросов, которые лишь частично освещены в других учебных пособиях. В первую очередь это касается описания гидрохимической технологии осаждения пленок, так как именно данный метод синтеза в последнее время вызывает повышенный интерес инженерных и инженерно-технических работников в области микро- и нанoeлектроники из-за его высокой производительности и экономичности. Впервые в курс технологии тонких пленок и покрытий включены разделы, посвященные описанию экспериментальных исследований в области гидрохимического осаждения пленок как бинарных полупроводниковых материалов, так и более сложных соединений на их основе, в част-

ности, твердых растворов. В каждом разделе пособия приводятся вопросы для самоконтроля.

Экспериментальная часть учебного пособия представлена описанием оригинальных лабораторных работ и курсовой работы «Термодинамическая оценка возможности образования гидрохимическим осаждением твердых растворов халькогенидов металлов». В пособии описаны методы определения толщин пленок, определения на основе рентгеновских исследований их состава, рассмотрены вопросы измерения фотоэлектрических свойств. Целью курсовой работы является ознакомление студентов с одним из расчетных методов, в основе которого лежит анализ ионных равновесий в реакционной системе, для оценки граничных условий образования твердых фаз в водных растворах, в частности, сульфидов, селенидов, гидроксидов и цианамидов металлов при использовании различных халькогенизаторов.

Лабораторные работы посвящены гидрохимическому осаждению тонких пленок сульфида свинца и твердых растворов замещения на основе сульфидов свинца и кадмия, представляющих большой интерес для современной оптоэлектроники.

В учебном пособии приводятся исчерпывающие справочные данные по произведениям растворимости халькогенидов, цианамидов и гидроксидов металлов, константам нестойкости комплексных ионов и константам ионизации соединений.

Глава 1

ПЛЕНКИ И ПОКРЫТИЯ

1.1. История становления тонкопленочных технологий

Если обратиться к истории, то можно заметить, что тонкие слои различной природы использовались на протяжении многих тысячелетий. Возникновение первых покрытий из неорганических материалов относится ко времени неолита (VII–VI вв. до н. э.), что в значительной мере связано с появлением в быту новых изделий из керамики, позже – из меди, золота, серебра и, наконец, из железа и металлических сплавов. Первые покрытия состояли из тонко размельченных природных минералов и различного рода связующих. Обжиг данных покрытий позволил существенно повысить их качество, особенно при расплавлении предварительно закрепленного слоя.

К наиболее ярким способам получения покрытий с помощью расплавления, известному с древнейших времен, относится э м а л и р о в а н и е. Художественные эмали использовали при создании многочисленных произведений искусства. Так, в археологических раскопках древнейших цивилизаций Египта, Китая, Перу найдены непревзойденные по красоте изделия с покрытиями из художественной эмали, а на территории России декоративные эмалированные работы известны с III–IV вв. н. э. При раскопках древних руин и в оконных перекладинах старинных соборов находили покрытия на стеклах, имевшие оттенки всех цветов радуги.

К древним способам покрытия относят также з о л о ч е н и е – нанесение на поверхность изделий слоев золота толщиной от десятых долей микрона до 2–3 мкм и более. В Древнем Египте широко применялся так называемый листовой метод: на подготовленную поверхность наклеивали 1–3 слоя тончайших лепестков золота.

Примером служат обнаруженные при вскрытии усыпальниц и гробниц в пирамидах Хеопса предметы, покрытые тончайшими слоями золота и других металлов.

В XVII в. золотое и серебряное покрытия на медицинских флаконах, стеклянной и керамической посуде получали нанесением на поверхность пастообразной амальгамы драгоценного металла, затем в процессе нагрева поверхности ртуть испарялась, образуя покрытие из чистого золота или серебра. Тогда же был известен способ изготовления «сусального золота» (золотой фольги), пластин толщиной примерно 0.1 мкм, и так называемых «люстровых» покрытий из солянокислых растворов, наносимых на керамические изделия.

Впервые осажденные тонкие пленки были получены в 1857 г. М. Фарадеем при проведении им опытов по взрыву металлических проволочек в инертной атмосфере. Позднее, в 1884 г., О. Рейнольдс первым наблюдал образование зеркальной пленки PbS на стенках сосуда при нагревании щелочного раствора, содержащего виннокислую соль свинца и тиокарбамид. Дальнейшие эксперименты по осаждению пленок были стимулированы интересом к оптическим явлениям, связанным с тонкими слоями вещества. Например, Н. В. Суйковской был разработан способ искусственного наращивания пленки путем травления стекла водными растворами кислот. Вследствие интерференции света в тонкой поверхностной пленке ее образование и рост, по мере увеличения времени взаимодействия стекла с химическими реагентами, сопровождались появлением периодически изменяющейся окраски его поверхности.

В 1887 г. Нарволд на примере проволок из платины продемонстрировал возможность осаждения тонких металлических пленок в вакууме с использованием джоулева тепла. Затем А. Кундт применил этот же метод для измерения показателя преломления пленок металлов.

Позднее Н. Ф. Тимофеевой были начаты опыты по изучению возможности получения тонких пленок путем испарения в вакууме различных веществ с малым показателем преломления. Однако

оказалось, что технология создания пленок в вакууме значительно сложнее, а сами пленки малоустойчивы к действию влаги, в связи с чем этот метод всегда имел ограничения при практическом использовании. Только с совершенствованием вакуумного оборудования, которое позволило организовать массовое производство и контроль свойств тонких осажденных пленок, последние нашли промышленное применение.

Развитие химических методов получения тонких прозрачных пленок положило начало новым, более простым и экономичным технологиям осаждения тонкопленочных материалов для различного назначения.

В настоящее время широко ведутся исследования, посвященные веществам и материалам, находящимся в пленочном состоянии, и различным технологиям их получения.

1.2. Классификация пленок и покрытий

Комплексные исследования пленок стали проводить сравнительно недавно из-за трудностей, которые возникали при их изучении по сравнению с массивными образцами вследствие существенного влияния размерного эффекта на функциональные характеристики пленочного слоя. Поскольку в большинстве случаев теоретические модели, которые хорошо описывают процессы, протекающие в объемном состоянии, становятся непригодными для описания пленочных материалов, возникла необходимость в дополнительных современных методах анализа состава и структуры пленок, а также экспериментальных методах, позволяющих изучать эффекты переноса вещества в малых пространственных масштабах и количественных соотношениях.

В настоящее время общепринятого определения «пленка» нет, но наиболее полно его раскрывает следующая формулировка:

Пленка – тонкий слой связанного конденсированного вещества, толщина которого соизмерима с расстоянием действия поверхностных сил; представляет собой термодинамически стабильную или метастабильную часть гетерогенной системы «пленка – подложка».

Т о н к а я п л е н к а — это пленочный слой менее 2.5 мкм. Свыше 2.5 мкм слои конденсированного вещества называют толстыми пленками, п о к р ы т и я м и или фольгами. Пленки и покрытия обычно наносят на основу — подложку, изделие, а фольга — слой свободного конденсированного пластичного материала толщиной от 2 до 100 мкм.

Полностью устоявшейся классификации пленок также нет, но для удобства их можно систематизировать по основным признакам: агрегатному состоянию, толщине, зонной модели и т. д. На рис. 1.1 представлена обобщенная классификация тонких пленок.

Исходя из практических целей использования тонких пленок в современной технике, удобно рассматривать тонкопленочные слои с позиции *зонной модели*, разделяя последние на диэлектрики, полупроводники и металлы, при этом они могут быть получены на основе чистых металлов, твердых растворов и различных классов химических соединений.

Тонкие пленки по агрегатному состоянию можно подразделить на твердые, жидкие, которые разделяют газообразную дисперсную фазу в пенах и жидкие фазы в эмульсиях, и газообразные пленки, встречающиеся крайне редко.

По толщине тонкие пленки обычно делят на нанометровые (10–100 нм) и субмикронные (0.1–1 мкм). Также используют термин «ультратонкие пленки» — пленки толщиной до нескольких атомных монослоев (0.1–10 нм). В таких слоях большую роль играют размерные и квантово-размерные эффекты. Пленки толщиной свыше 10 нм считаются просто тонкими.

Тонкие пленки представляют собой уникальные *по структуре* материалы, которые могут быть получены в виде моно-, поликристаллических, аморфных, стеклообразных и полимерных слоев. Монокристаллическая структура отличается дальним порядком, заключающимся в упорядоченном расположении атомов в кристаллической решетке на неограниченно «большие» расстояния. Монокристаллические пленки, выращенные на кристаллических подложках и имеющие решетку, определенным образом ориентированную относительно решетки подложки, называют э п и т а к с и а л ь н ы м и,

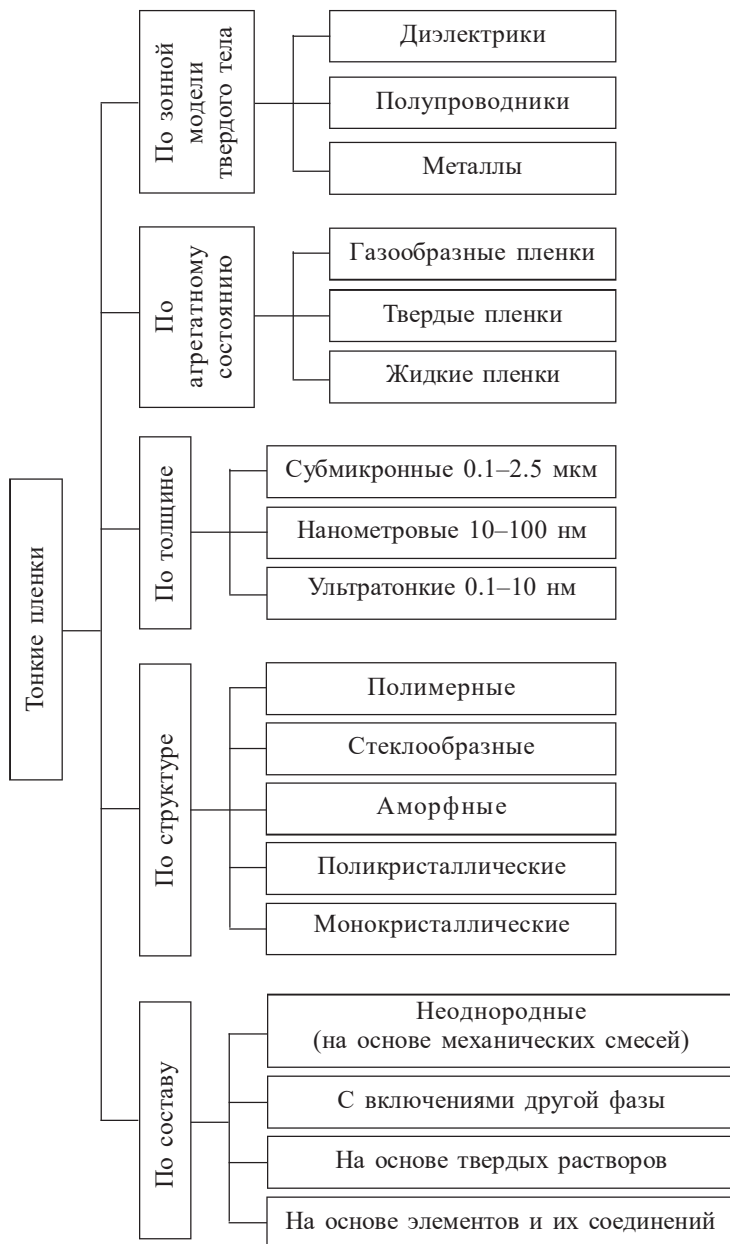


Рис. 1.1. Классификация тонких пленок

а сам ориентированный рост – эпитаксией. Отметим, что для монокристаллических пленок характерна анизотропия свойств, т. е. различие в свойствах слоев в зависимости от направления наблюдения за ними.

На начальном этапе формирования тонких пленок образуются центры кристаллизации, вокруг которых происходит конкурирующий рост разноориентированных кристаллитов (кристаллических зерен) неправильной формы, что приводит к образованию поликристаллической структуры. При этом, если зерна малы и ориентированы хаотически, то данные пленки проявляют изотропные свойства, т. е. их свойства (механические, оптические, электрические и др.) не зависят от направления внешнего воздействия. Если же в поликристаллической пленке есть преимущественная кристаллографическая ориентация зерен, то она обладает анизотропными свойствами, такой тонкопленочный материал называют **т е к с т у р и р о в а н н ы м**.

Аморфные тонкие пленки характеризуются отсутствием дальнего порядка и образованием ближнего, соблюдаемого на расстояниях, соизмеримых с размерами атомов, что приводит к формированию структуры с неупорядоченным расположением атомов и проявлению у тонкопленочных слоев изотропных свойств.

В зависимости от функциональных свойств покрытия можно классифицировать:

- на *защитные*, применяемые для защиты деталей от коррозии в различных средах (атмосферных, агрессивных и др.);
- *защитно-декоративные*, применяемые для декоративной отделки изделий с одновременной защитой их от коррозии;
- *специальные (функциональные)*, применяемые для придания поверхности изделий специальных свойств (электропроводности, паяемости, твердости, износостойкости, антифрикционных, магнитных свойств и др.), а также для защиты металла при термобработке.

1.3. Отличительные особенности тонкопленочного состояния вещества

Научные исследования в области тонких пленок выявили принципиальное отличие тонкопленочного состояния от объемного («массивного»), заключающееся в наличии **размерных и структурных эффектов**. Указанные факторы устанавливают *значительное влияние* размеров зерен (кристаллитов), частиц, фазовых составляющих, пор, различных дефектов кристаллической структуры на физико-химические свойства материала.

Проявление размерных эффектов в тонких покрытиях характеризуется следующими основными особенностями:

1. С уменьшением размера структурных составляющих значительно возрастает роль поверхности раздела материала (тонкой пленки) и окружающей среды.

В твердых телах расположение атомов в кристаллах обладает периодичностью в трех измерениях. Появление поверхности, т. е. тонких пленок, разрушает эту периодичность и кардинально меняет свойства.

В качестве доказательства данной особенности рассмотрим куб с ребром, равным 1 м (рис. 1.2).

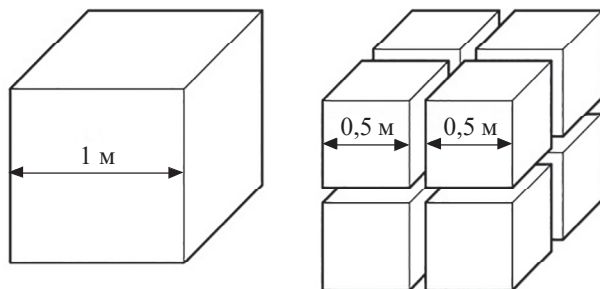


Рис. 1.2. Зависимость роли поверхности от размера объекта

Общая площадь поверхности данного объекта составляет 6 м^2 (произведение высоты и ширины куба на количество его граней). Если разделить данный куб на восемь равных частей, то каждая

из них представляет собой куб с ребром, в два раза меньшим исходного, — 0.5 м, и площадью 1.5 м², при этом общая площадь поверхности равна 12 м². Очевидно, что объем большого куба и суммарный объем малых кубов одинаков, однако общая площадь поверхности значительно отличается.

2. *С уменьшением размера структурных составляющих значительно возрастает доля приповерхностных атомов.*

При уменьшении размера покрытия все бóльшая доля атомов оказывается на границах или свободных поверхностях. Так, доля приповерхностных атомов (A) пропорциональна отношению площади поверхности материала S к его объему V . Если обозначить характерный размер рассматриваемого объекта как R , тогда

$$A = \frac{S}{V} = \frac{R^2}{R^3}.$$

Таким образом, в тонком материале доля приповерхностных атомов увеличивается при уменьшении толщины его слоя.

3. *С уменьшением размера структурных составляющих увеличивается доля нескомпенсированных приповерхностных атомов.*

У приповерхностных атомов, в отличие от находящихся в объеме твердого тела, задействованы не все связи с соседними атомами (рис. 1.3). В результате в приповерхностном слое возникают сильные искажения кристаллической решетки, что может привести к смене ее типа.

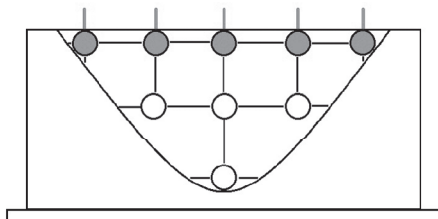


Рис. 1.3. Нескомпенсированные связи у приповерхностных атомов в тонкой пленке

4. С уменьшением размера структурных составляющих увеличивается сила действия поверхностного натяжения.

Поскольку силы поверхностного натяжения действуют в приповерхностном слое, их действие аналогично приложению внешнего давления, которое изменяет температуру плавления, замерзания, равновесие химической реакции, межплоскостные расстояния.

5. С уменьшением размера структурных составляющих в тонких покрытиях может наступить момент, когда их размер будет соизмерим с характерным размером некоторых физических явлений.

Например, толщина металлических пленок может стать сравнимой или даже меньше, чем длина свободного пробега носителей в явлениях переноса, что приведет к заметному изменению проводимости материала. В этом случае существенно сказывается рассеяние носителей на поверхности пленки и, как следствие, происходит снижение ее эффективной проводимости.

6. Размерные эффекты в тонких пленках могут иметь квантовый характер, когда размер кристаллита становится соизмеримым с длиной волны де Бройля.

В качестве примера отличающихся свойств тонкослойного образца от «массивного» рассмотрим влияние размерного эффекта на физические и механические свойства.

Достаточно давно было отмечено существенное **п о н и ж е н и е т е м п е р а т у р ы п л а в л е н и я** материалов тонких пленок по сравнению с массивными образцами в результате увеличения амплитуды атомных колебаний в приповерхностных слоях. Так, при переходе компактного серебра, плавящегося при температуре 1233 К, к кристаллитам размером 100 нм температура плавления уменьшается до 1110 К, уменьшение размеров зерен до 20 нм приводит к еще большему снижению температуры плавления – до 593 К. Отметим, что температура замерзания капель воды при их радиусе 2 нм снижается до 234 К (минус 39 °С).

У д е л ь н а я п р о ч н о с т ь некоторых пленок примерно в 200 раз превосходит прочность хорошо отожженных объемных образцов и обычно в несколько раз – прочность материалов, подверг-

нутых холодной обработке. Такая высокая прочность объясняется двумя обстоятельствами. Во-первых, по сравнению с холодно-обработанным материалом поликристаллические пленки обладают более разупорядоченной структурой (т. е. размеры кристаллитов в них меньше); во-вторых, если пленки достаточно тонки, то дислокации в них, пронизывая всю толщину, блокированы на поверхностях и, таким образом, почти не участвуют в пластическом течении.

В виде тонких пленок удается получать многие сплавы и соединения необычного состава. Это объясняется возможностью осаждения тонкопленочных слоев в неравновесных условиях, в результате чего получаются метастабильные фазы и составы, довольно устойчивые при комнатной и более высоких температурах. В случае же объемных материалов наличие разных фаз и состав обычно определяются химическим равновесием (например, растворимостью).

Вопросы для самоконтроля

1. Назовите основные классификационные признаки, по которым можно систематизировать тонкие пленки.
2. В чем отличие кристаллической структуры от аморфной?
3. Какие виды покрытий в зависимости от функциональных свойств вам известны?
4. В чем принципиальное отличие тонкопленочного состояния от «массивного»?
5. Что такое «пленка», «тонкая пленка», «покрытие»?
6. Каковы особенности проявления размерных эффектов в тонких пленках?
7. Приведите пример отличающихся свойств тонких пленок и объемного образца.

Глава 2

ПОДЛОЖЕЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

2.1. Материалы подложек, их достоинства и недостатки

Подложки при изготовлении тонкопленочных слоев и интегральных микросхем (ИМС) на их основе играют очень важную роль. В идеальном случае подложечный материал не взаимодействует с пленкой, но обеспечивает ее механическую жесткость и необходимую адгезию.

|| **Подложка** – материал, предназначенный для нанесения на него элементов гибридных и пленочных ИМС, межэлементных и межкомпонентных соединений, а также контактных площадок.

Материал, геометрические размеры и состояние поверхности подложки оказывают заметное влияние на характеристики тонких пленок и, как следствие, на качество формируемых элементов и надежность функционирования ИМС и микросборок.

Рассмотрим основные материалы подложек.

Стекло. Неорганическое квазиаморфное твердое вещество, в котором отсутствует упорядоченность в распределении частиц.

Стекланные подложки обычно производятся с помощью процесса стеклообразования: исходные материалы (порошки оксидов) смешиваются в шихту, затем в печи при высоких температурах образуется расплавленное стекло, которое пропускают через соответствующие валики. Полученные ленты разрезают на необходимые пластины.

Наиболее распространены силикатные стекла, так как они доступны, дешевы, химически стойки. Для подложек используют б о р о с и л и к а т н ы е ($B_2O_3 + SiO_2$) и а л ю м о с и л и к а т н ы е ($Al_2O_3 + SiO_2$) с т е к л а. Путем их листового проката получают достаточно гладкую поверхность, не прибегая к полированию.

Применение щелочных стекол, содержащих окислы Na_2O , CaO , ограничено нестабильностью их свойств, поскольку при нагреве в электрическом поле наблюдается интенсивное выщелачивание.

Стекланные подложки обладают высокой популярностью из-за их дешевизны и простоты в обращении. К недостаткам подложек из стекла следует отнести малую теплопроводность, что не позволяет применять их при повышенном нагреве.

Кварц и кварцевое стекло. Кварц – однокомпонентное стекло из чистого оксида кремния SiO_2 . Его получают при $1700\text{ }^\circ\text{C}$ плавлением природных разновидностей кремнезема – горного хрусталя, жильного кварца и кварцевого песка, а также синтетической двуокиси кремния. Кварц имеет наименьший коэффициент линейного расширения (меньше в 10–20 раз, чем у силикатных стекол). Характерны высокая механическая прочность, стойкость к тепловым импульсам, химическая стойкость.

Керамика. Исходными материалами являются порошкообразные окислы, кварц, глинозем, тальк и карбонаты.

Смесь сырья отжигают при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и измельчают до однородного размера зерна. Добавляют около 2 % связующего вещества (парафин, поливиниловый спирт), а затем прессуют или придают форму ленты, пропуская под режущим инструментом. Отметим, что чем меньше в керамике содержится связующего вещества, тем она прочнее. Полученную ленту высушивают на воздухе для удаления растворителя, после чего вырезают подложки желаемой формы. Вырезанные подложки спекают при $1500\text{--}1700\text{ }^\circ\text{C}$. После спекания керамика имеет шероховатую поверхность, которую улучшают шлифовкой и полировкой, однако данные операции дорогостоящие. Для улучшения поверхности керамические подложки покрывают стекланной глазурью и еще раз отжигают. Подложки из керамики имеют поликристаллическую структуру.

Изготавливают керамику с различным содержанием оксидов: алюминиевая керамика Al_2O_3 и бериллиевая керамика BeO .

Корундовая керамика, содержит до 95–99 % Al_2O_3 и называется а л ю м и н о о к с и д о м. Данные подложки обладают высокой нагревостойкостью – до 1600 °С, малыми диэлектрическими потерями, большой механической прочностью и хорошей теплопроводностью. При этом увеличение содержания Al_2O_3 улучшает их свойства: увеличиваются механическая прочность, теплопроводность, улучшаются электрические свойства (небольшие изменения диэлектрических параметров с изменением температуры, хорошая стабильность).

Разновидность корундовой керамики – п о л и к о р (содержит до 99.7 % оксида алюминия). Отличается плотной структурой, прозрачностью, высокой диэлектрической проницаемостью. Используется для изготовления подложек для гибридных интегральных схем (ИС).

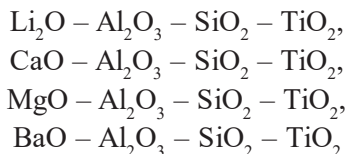
Керамические подложки на основе о к с и б е р и л л и я (б р о к е р и т а) используют для мощных гибридных ИС, так как они имеют теплопроводность на порядок выше, чем обычные керамики на основе оксида алюминия. Однако при обработке и получении бериллиевой керамики выделяется токсичная пыль, поэтому необходимо принимать специальные меры предосторожности, усложняющие производство и ограничивающие применение брокерита.

К достоинствам керамических подложек стоит отнести сравнительно невысокую стоимость, низкие потери, относительно высокую диэлектрическую проницаемость, малые температурные изменения электрофизических параметров, высокую теплопроводность, что позволяет изготавливать мощные схемы. К недостаткам относятся трудности, связанные с их полировкой: поверхность керамики после спекания всегда шероховатая, вследствие чего шумы выше, чем у ситалла, кроме того, керамические подложки имеют относительно низкую механическую прочность.

Ситалл. Искусственный материал на основе неорганического стекла, получаемый путем полной или частично управляемой кристаллизации в них.

Термин «ситалл» образован от слов «стекло» и «кристаллы». По структуре и технологии получения ситаллы занимают промежуточное положение между обычным стеклом и керамикой. От неорганического стекла они отличаются микрокристаллической фазой, занимающей 50–90 % всего объема, а от керамических материалов – более мелкозернистой и однородной микрокристаллической структурой.

Большинство ситаллов представляют собой материалы, полученные на основе следующих композиций:



(т. е. композиции в основном на основе стекла (SiO_2), окиси алюминия и титана).

Для получения ситалла проводят искусственную кристаллизацию стекла путем введения в шихту катализаторов (Cr_2O_3 , FeS , V_2O_5), способных образовывать зародыши кристаллизации (рис. 2.1). Полученные таким образом ситаллы называются **те р м о с и т а л л а м и**.



Рис. 2.1. Схема кристаллизации стекла при образовании ситаллов с помощью катализаторов (Cr_2O_3 , FeS , V_2O_5)

При введении в шихту ионов Ag (Au^+ , Cu^+ , Al^{3+}) и облучении светом в результате фотохимического процесса серебро восстанавливается до металлического, что приведет к формированию большого числа зародышей кристаллизации, равномерно распределенных во всем объеме. Материал, полученный данным образом, называется **ф о т о с и т а л л о м**.

Ситаллы – плотные материалы от белого до коричневого цвета, отличающиеся повышенной механической прочностью по сравнению со стеклами (примерно в два раза), высокой химической стойкостью, а также сочетающие высокие диэлектрические и температурные свойства. Ситалл хорошо обрабатывается, полируется, обладает малой газопроницаемостью и выдерживает большие перепады температур.

Для изготовления подложек чаще всего используется марка ситалла СТ-50-1 и СТ-150-1.

Монокристаллы. Монокристаллические подложки получают из больших кристаллов посредством их разрезания на пластины с необходимой кристаллографической ориентацией.

Большинство кристаллов выращивают методом Чохральского, в котором небольшой затравочный кристалл касается поверхности расплавленного материала подложки и медленно вытягивается. Поскольку затравка несколько холоднее расплава, последний затвердевает, образуя монокристалл большого размера. Таким образом, получают кристаллы Si (диаметром 5–7 см и длиной 30 см). Другим методом является плавление в пламени (метод Вернейля), когда тонкий порошок сплавляется и формируется кристалл в виде стержня.

У монокристаллических подложек может быть разнообразная кристаллическая структура: кубическая, гексагональная, тетрагональная и т. д. Как правило, для работы необходимы подложки, кристаллографические параметры и ориентация которых как можно лучше совпадают с параметрами выращиваемой пленки.

Сапфир. Это монокристаллический оксид алюминия с содержанием 99.6 % Al_2O_3 . Сапфир бывает природным и синтетическим. Синтетический сапфир получают из прокаленного порошка алюмоаммониевых квасцов, расплавленных в кислородно-водородном пламени, путем ориентированного вытягивания по методу Чохральского и разрезания монокристаллической «були» на пластины и их полирования.

Монокристаллический сапфир имеет ряд преимуществ по сравнению с поликристаллическим. Этот диэлектрик более однороден по своим свойствам, имеет высокую плот-

ность. Его поверхность обрабатывается до высокой чистоты. Поэтому сапфир применяют, когда необходимы высокое разрешение и большая однородность электрических свойств.

Важными достоинствами сапфировых подложек являются инертность, способность работать при высоких температурах и механических нагрузках, наличие больших диаметров. Однако из-за высокой стоимости применение сапфира ограничено.

Металлы. При использовании металлов в качестве подложек их поверхность покрывают относительно тонким (40–60 мкм) слоем диэлектрика.

Металлические подложки (платы) наиболее перспективны для гибридных больших интегральных схем (БИС) и микросборок. Для этих целей используют, в частности, алюминиевые пластины с анодированной поверхностью, стальные пластины, покрытые стеклом или полиимидным лаком, и др.

Благородные металлы в качестве подложек используют в тех случаях, когда необходимо снизить вероятность протекания химических реакций между пленкой и подложкой, а тугоплавкие металлы – при высокотемпературном процессе нанесения пленок.

Металлические подложки существенно улучшают теплоотвод от компонентов, обеспечивают необходимую жесткость конструкции гибридных интегральных микросхем и микросборок.

Полимеры. Для изготовления гибридных БИС и микросборок применяют гибкие подложки из полимерных материалов.

Наибольшее распространение получили п о л и м и д н ы е п л е н к и толщиной 40–50 мкм, которые допускают двустороннюю обработку и вакуумное нанесение тонких пленок для создания двухслойной разводки, а также травления отверстий для создания металлизированных переходов между слоями. Основными преимуществами гибких подложек являются способность изгибаться и свертываться в трех плоскостях, принимать форму корпуса сложной конструкции, а также малые толщины и масса, ударопрочность.

Ферриты. Представляют собой класс материалов, в которых сочетаются свойства полупроводников, диэлектриков и ферромагнетиков.

Поликристаллические ферриты производят по керамической технологии. Из ферритового порошка, синтезированного из смеси исходных ферритообразующих компонентов и гранулированного порошка со связкой, прессуют изделия нужной формы, а затем подвергают спеканию при температурах от 900 до 1500 °С на воздухе или в специальной газовой атмосфере. В качестве исходных материалов применяют смеси оксидов или карбонатов, совместно упаренных растворов солей (нитраты, сульфаты, двойные сульфаты типа шенитов) или совместно осажденных гидроксидов, оксалатов, карбонатов. Монокристаллы ферритов выращивают методами Вернейля, Чохральского, зонной плавки.

Ферриты используют в качестве материала подложек схем СВЧ, что позволяет создать новый вид устройств, в которых возможно управление свойствами за счет внешнего магнитного поля.

Ферритовые элементы могут служить составной частью «комбинированной» подложки, представляющей диэлектрическое основание, содержащее активные магнитные зоны.

2.2. Требования, предъявляемые к подложкам

Обычно подложки подбирают таким образом, чтобы их свойства позволяли получать тонкие пленки с нужными характеристиками. Во многих случаях необходимо, чтобы подложечный материал не мешал обработке нанесенного на него слоя или его применению. Поэтому большое внимание уделяется требованиям, предъявляемым к подложкам. Рассмотрим основные из них.

Шероховатость поверхности. Состояние поверхности подложки оказывает существенное влияние на структуру наносимых пленок и параметры пленочных элементов. Большая шероховатость поверхности подложки, наличие на ней микронеровностей уменьшают толщину пленок, вызывают локальное изменение электрофизических свойств пленок и тем самым снижают воспроизводимость параметров пленочных элементов и их надежность. Поэтому подложки для тонкопленочных интегральных микросхем должны иметь минимальную шероховатость. Так, при нанесении

тонких пленок толщиной до 100 нм допустимая высота микронеровностей не должна превышать 25 нм, что соответствует 14-му классу чистоты поверхности подложек.

Толстые пленки наносят толщиной до 50 мкм, поэтому подложки для толстопленочных интегральных микросхем могут иметь микронеровности до 2 мкм, что соответствует 8-му классу чистоты (не хуже).

Шероховатость поверхности подложек зависит от материала подложек и способов их обработки (табл. 2.1).

Т а б л и ц а 2.1

Характеристика шероховатости подложек

Материал подложки	Высота неровностей, мкм	Класс чистоты
Стекла, сапфир	0.025	14
Глазурованные и полированные керамики, ситалл	0.05	13–14
Свежеотожженная керамика 99.5 % Al_2O_3	1	10
Керамика 96 % Al_2O_3	1.5	9

Для стекол наблюдаются случайные неровности, обусловленные нерегулярностями вытягивания. Они малы. Такой же характер носит поверхность глазурованной керамики и полированного сапфира. Высота неровностей для мелкозернистой керамики (96 % Al_2O_3) составляет 1.5 мкм и на длине 20 мкм – два пика, а для керамики 99.5 % Al_2O_3 амплитуда пиков меньше (1 мкм), но на той же длине умещаются уже три пика. Керамику можно полировать, и, если размеры зерен малы, обработанная поверхность может быть столь же гладкой, как поверхность стекла. Однако это сильно увеличивает стоимость подложек.

Отсутствие пор, трещин, впадин, углублений в подложке. Требование необходимо для исключения появления дополнительных структурных дефектов в полученной пленке.

Плоскостность. Необходимо наличие идеальной плоскости на лицевой стороне подложки (на которую осаждают пленку), строго параллельной тыльной поверхности.

Плоскостность необходима для качественной работы установок совмещения. На четкость линий в фотолитографии особенно влияет волнистость поверхности. Если при экспонировании поверхность фоторезистра не приведена в совершенный контакт с фотошаблоном, то свет будет попадать на периферию непрозрачных участков и четкость будет ухудшаться. И керамикам, и стеклам присуща волнистость поверхности, причем для керамик положение еще больше осложняется из-за искривления в процессе отжига, а также при операции глазурования.

Для подложек с большим радиусом кривизны R допустимы отклонения от плоскостности до 50 мкм/см, при малом R недопустимы отклонения даже на 10 мкм/см. Характерные отклонения от плоскостности для различных материалов подложек представлены в табл. 2.2.

Т а б л и ц а 2.2

Отклонения поверхности подложек от плоскостности

Материал подложки	Отклонение, мкм/см
Полированные поверхности	< 1
Стекло	40
Керамики, ситаллы	50

Теплопроводность. Материал подложки должен обладать хорошей теплопроводностью, что позволяет избежать возникновения в микросхеме местного перегрева, вызывающего изменение характеристик или даже разрушения пленок. Подложка, изготовленная из материала с высокой теплопроводностью, обеспечивает выравнивание температурного градиента по всей поверхности, а также отвод тепла от микросхем. Стекла имеют очень малую теплопроводность.

Из подложечных материалов высокой теплопроводностью обладает керамика на основе бериллия. Сравнительные данные по теплопроводности подложечных материалов представлены в табл. 2.3. Теплопроводность меди взята за единицу.

Т а б л и ц а 2.3

Сравнительная теплопроводность подложечных материалов

Материал подложки	Теплопроводность, отн. ед.
Стекла, ситалл	0.002–0.005
Керамика на основе Al_2O_3	0.005
Керамика на основе BeO	0.2
Медь	1

Близость значений коэффициентов термического расширения пленки и подложки. Данное требование необходимо для предотвращения появления термических напряжений в пленке и ее повреждения при нагреве, отжиге, закалке и термоциклировании.

Механическая прочность. Данный параметр приобретает важное значение, когда подложки необходимо сделать тонкими, так как это позволит сэкономить материал и уменьшает вес интегральной микросхемы. Обычно толщина подложек составляет десятые доли миллиметра. Толщина подложек из ситалла составляет 0.3–0.5 мм.

Термическая стойкость. В отношении термической стойкости материалы располагаются в том же порядке, что и в отношении температуры размягчения или плавления (табл. 2.4).

Химическая стойкость. Данное свойство существенно на всех стадиях обработки подложек. Почти все стекла содержат силикатные компоненты (SiO_2), окислы щелочных, щелочноземельных металлов Na_2O , CaO и др. Поэтому поверхность этих подложек может ухудшаться при длительном воздействии влажной среды из-за выветривания, связанного с большим содержанием Na_2O .

Температура размягчения материалов

Материал подложки	$T_{\text{размягч}}, ^\circ\text{C}$
Керамика 99.9 % Al_2O_3 , сапфир	2040
96 % Al_2O_3 , 98 % BeO	1600
Кварц	1580
Стекла, ситалл	620–750

Все стекла из-за наличия SiO_2 подвержены действию плавиковой кислоты, используемой для травления тугоплавких металлов. Кроме того, может наблюдаться взаимодействие окислов щелочных металлов с пленками, приводящее к ухудшению свойств последних. Отсюда следует, что из стекол в качестве подложек следует использовать бесщелочные стекла, например, алюмоборосиликатные.

Наиболее химически стойкие полированные керамические подложки – подложки на основе Al_2O_3 , BeO и сапфир.

Электропроводность. Считается, что все стекла и керамики, используемые в качестве подложечных материалов, являются хорошими изоляторами, что необходимо для электроизоляции пленки и контактов к ней от корпуса измерительного устройства, а также для изготовления пленочных устройств на подложке, например, пленочных конденсаторов.

Высокие значения температур рекристаллизации и плавления. Требование необходимо для получения стабильных пленок при высоких температурах, а также для предупреждения фазовых и структурных превращений из-за подложки.

Оптическая гладкость. Данный параметр обеспечивает однородность получаемых пленок с воспроизводимыми характеристиками, а также для возможности получения сверхрешеток и гетероструктур.

Стоимость и доступность. Данное требование необходимо для обеспечения серийного производства большого количества

образцов. Если принять за единицу стоимости подложечного материала стоимость неглазурованной керамики с содержанием 99.5 % Al_2O_3 , то стоимость стекол составит 0.04–0.65, керамики на основе BeO – 4, сапфира – 400.

2.3. Подготовка поверхности подложек

Обязательным условием получения бездефектных пленочных структур является отсутствие на поверхности подложек нарушенного слоя и загрязнений. Пленка должна иметь прочную связь, т. е. хорошую адгезию, с подложкой, не ухудшающуюся со временем или под воздействием электрического поля. При этом хорошая адгезия обеспечивается для тех пленочных материалов, которые образуют переходный оксидный слой с материалом подложки.

Приповерхностные атомы подложек по сравнению с объемными имеют большое количество некомпенсированных химических связей, чем объясняется высокая адсорбционная способность, приводящая к загрязнениям. Загрязнение на подложке, имеющее толщину в несколько атомных слоев, препятствует хорошему сцеплению, т. е. образованию прочного окисного слоя, и ослабляет тем самым адгезию.

Основные источники загрязнений поверхности подложечного материала представлены на рис. 2.2.

На поверхности подложек одновременно могут присутствовать многие виды загрязнений, при этом наиболее трудноудаляемыми являются органические и некоторые загрязнения, химически связанные с поверхностью. Из физических загрязнений наиболее сложно удаляются мелкие зерна абразива, внедренные в поверхностный слой. Из растворимых в воде полярных загрязнений удаляются подвижные ионы металлов, изменяющие электропроводность поверхности.

Отметим, что получить идеально чистую поверхность (без посторонних примесей) практически невозможно, поэтому применяемое в технике понятие «чистая поверхность» имеет относительный



Рис. 2.2. Классификация источников загрязнения подложки

характер. Технологически чистой считают поверхность, которая имеет концентрацию примесей, не препятствующую воспроизводимому получению заданных значений и стабильных параметров интегральных схем. *Допустимая концентрация примесей* на поверхности подложечного материала зависит от сложности ИМС и способа ее формирования, в худшем случае она не должна превышать 10^{-8} г/см².

В соответствии с применяемыми средствами очистку делят на жидкостную и сухую, а по механизму протекания процесса – на физическую и химическую. Классификация методов очистки подложек приведена на рис. 2.3.



Рис. 2.3. Классификация методов очистки подложек

2.4. Жидкостная очистка

Жидкостная очистка выполняется как органическими растворителями, так и разнообразными составами, содержащими щелочи, кислоты, пероксид и другие реактивы, или просто водой. Подобрать жидкое средство, одновременно удаляющее все возможные поверхностные загрязнения, практически невозможно, поэтому процесс очистки подложек включает в себя ряд последовательных операций.

Нерастворимые в воде органические жировые загрязнения делают поверхность гидрофобной, т. е. плохо смачиваемой водой и большинством растворов. Для равномерной очистки подложечного материала ее необходимо перевести в гидрофильное состояние, т. е. хорошо смачиваемое водой. Данная операция в процессе очистки поверхности подложки называется обезжириванием.

При очистке в первую очередь необходимо удалить молекулярные, органические и химически связанные с поверхностью загрязнения, а затем — остаточные ионные и атомарные. При физической жидкостной очистке происходит десорбция адсорбированных поверхностью загрязнений без изменения их состава, т. е. без химических реакций, путем простого растворения. Поскольку возможно обратное загрязнение поверхности из очищаемой жидкости, необходимо следовать принципу ее непрерывного обновления.

Обезжиривание в органических растворителях. Применяется для удаления с поверхности подложек жиров животного и растительного происхождения, минеральных масел, смазок, воска, парафина и других органических и механических загрязнений. В качестве растворителей наиболее часто применяют четыреххлористый углерод, бензол, толуол, изопропиловый спирт, фреон и др., в которых эффективно растворяется большинство жировых загрязнений.

Десорбция молекул жира с обрабатываемой поверхности происходит в результате их собственных колебательных движений и притяжения со стороны молекул растворителя, при этом, если сила притяжения последних больше силы связи с поверхностью, частицы жира отрываются от подложки и благодаря диффузии распространяются по объему обрабатывающей жидкости. В то же

время происходит адсорбция молекул растворителя на очищаемую поверхность, что может привести к повторному загрязнению подложки за счет молекул жиров и примесей самого растворителя. Во избежание этого в процессе обезжиривания создаются условия для максимальной растворимости гидрофобного слоя и минимальной обратной адсорбции на обрабатываемую поверхность загрязнений.

При выборе обезжиривающего состава необходимо учитывать, что большинство органических растворителей неполярны и растворяют только неполярные органические загрязнения. Поэтому вначале неполярными или слабополярными растворителями (бензол, толуол, четыреххлористый углерод) удаляют неполярные загрязнения (парафины, вазелины, минеральные масла). Затем ацетоном, спиртами, трихлорэтиленом и другими полярными растворителями удаляют полярные загрязнения (жиры, белки, следы поверхностно-активных веществ). Для одновременного удаления полярной и неполярной органики в промышленном производстве широко применяют смеси различных растворителей.

Определяющими параметрами процесса являются температура и время. Растворимость жиров увеличивается с повышением температуры. Поэтому обезжиривание осуществляют в горячих или кипящих растворителях.

Обезжиривание в органических растворителях наиболее часто выполняют погружением (рис. 2.4), в парах, струйной обработкой.

Недостатки обезжиривания в органических растворителях:

- необходимость предварительной очистки (удорожание технологического процесса);
- необходимость создания герметичных рабочих камер установок из-за больших потерь растворителя в результате испарения;
- токсичность, легкая воспламеняемость, образование взрывоопасных смесей с воздухом, что требует большой осторожности и соблюдения правил техники безопасности при работе с большинством органических растворителей.

Ультразвуковое обезжиривание. Выполняют в специальных ваннах, дно и стенки которых совершают колебания с ультразвуковой частотой (рис. 2.5).

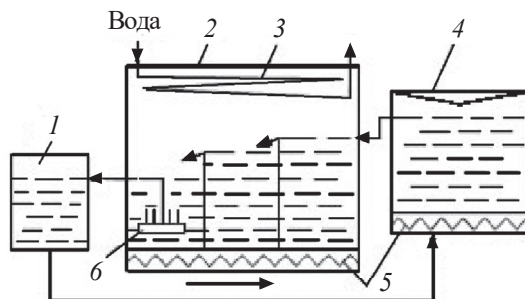


Рис. 2.4. Схема процесса обезжиривания подложек погружением в органический растворитель:

1 – отстойник; 2 – блок герметичных ванн; 3 – охлаждающий змеевик; 4 – перегонный куб; 5 – нагреватели; 6 – кассета с подложками

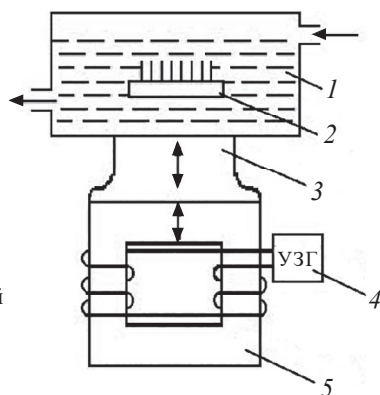


Рис. 2.5. Схема процесса ультразвуковой очистки в потоке:

1 – ванна; 2 – кассета с подложками; 3 – концентратор; 4 – ультразвуковой генератор; 5 – магнитострикционный излучатель

Эффективность очистки зависит от частоты и мощности ультразвуковых колебаний, температуры и времени обработки, а также от состава раствора, характера и степени загрязнений.

С повышением частоты увеличивается проникающая способность жидкости за счет уменьшения длины волны ультразвуковых колебаний и уменьшается вероятность разрушения образцов за счет уменьшения размеров кавитационных пузырьков. С повышением мощности данных колебаний до определенных значений интенсивность кавитации возрастает. Повышение температуры увеличивает

растворимость загрязнений и влияет на условия возникновения кавитации. Для каждой жидкости существует оптимальная температура обработки.

Обработку подложек обычно ведут при ультразвуковых колебаниях, когда кавитация отсутствует и очистка интенсифицируется за счет вихревых акустических протоков жидкости.

Ультразвуковые колебания значительно повышают производительность и улучшают качество не только обезжиривания, но и других операций жидкостной обработки.

Промывание водой. Применяется для очистки от остатков полярных растворителей после обезжиривания, от остатков травителей, флюсов, кислот, щелочей, солей и других загрязнений. Так же как и в органических растворителях, промывка в воде сопровождается растворением загрязнений или механическим смыванием пылинок, ворсинок и других частиц.

Данную операцию выполняют в подогретой до 50–60 °С деионизованной воде. Отметим, что при меньших температурах процесс недостаточно эффективен, а при больших – возможно закрепление на обрабатываемой поверхности остатков некоторых загрязнений, например, остатков щелочных растворов в результате гидролиза щелочных солей. После промывания в подогретой воде подложки отмывают в холодной воде, чтобы на поверхности не осталось следов перешедших в воду загрязнений, что бывает при быстром испарении воды (когда подложки подогреты).

Промывку в воде выполняют погружением, в протоке в многокаскадных ваннах, струей, гидромеханическим способом, в ультразвуковых ваннах.

Промывание погружением отличается простотой, применяется в основном в лабораторных условиях и на начальных стадиях для очистки сильно загрязненных подложек.

Промывание в протоке в многокаскадных ваннах обеспечивает непрерывный отвод загрязнений от подложек, поскольку кассеты с ними переносят из одной ванны в другую навстречу движению воды.

Промывание струей выполняется в установках с системой циркуляции и подогрева воды. Вода подается через форсунки под давлением 50–200 кПа на движущиеся подложки, расположенные на диске

центрифуги, частота вращения которой составляет 200–600 об/мин. Достоинством такого вида промывания подложек являются непрерывная смена воды и гидромеханическое воздействие струи на обрабатываемую поверхность, способствующие эффективному удалению загрязнений. Кроме того, удаление последних интенсифицируется за счет возникающих центробежных сил.

Гидромеханическое промывание. Выполняется с помощью беличьих кистей или капроновых (нейлоновых) щеток, которые, совершая сложные вращательные движения (рис. 2.6), способствуют обновлению воды непосредственно около очищаемых подложек, увеличивают смачиваемость поверхности и механически сбивают загрязнения. Подложечный материал закрепляется вакуумным способом. Деионизованная вода подается под давлением.

К недостаткам гидромеханического промывания относятся возможность обратного перехода загрязнений с кистей (щеток) на обрабатываемые поверхности, вероятность загрязнений за счет их износа, а также необходимость периодической тщательной их очистки.

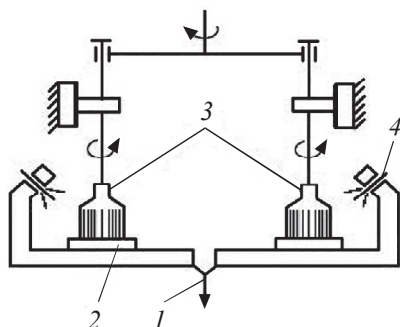


Рис. 2.6. Схема процесса гидромеханической отмывки:

1 – слив воды; 2 – обрабатываемая подложка; 3 – кисти; 4 – подача воды

Химическое обезжиривание. Предусматривает разрушение загрязнений или поверхностного слоя очищаемого объекта в результате химических реакций. Химическое обезжиривание выполняют в составах, разрушающих молекулы жира, но не действующих на обрабатываемый материал. В раствор переходят продукты реакции, поэтому обратное загрязнение молекулами жира практически отсутствует.

Обезжиривание в растворах моющих порошков иногда применяют для предварительной очистки непосредственно после механического полирования, которое проводится с приклеиванием подложек. В процессе обезжиривания такими растворами омыляемые жиры переводятся в мыла, представляющие собой растворимые в воде соли, которые удаляются последующим промыванием в воде.

К омыляемым жирам относятся все растительные и животные жиры, являющиеся сложными эфирами глицерина и высокомолекулярных органических кислот.

Обезжиривание в щелочах сопровождается химической реакцией. Неомыляемые жиры при этом не разлагаются, но могут образовывать эмульсии, особенно при введении в щелочь ПАВ, которые удерживают загрязнения в моющем растворе, предотвращая их обратное попадание на очищаемую поверхность. Для поддержания постоянной концентрации щелочи в раствор вводят соли щелочных металлов.

Процесс ведут при температуре 70–90 °С путем погружения, распыления в ультразвуковых ваннах.

Обезжиривание в пероксидно-аммиачных растворах, состоящих из пероксида водорода, гидроксида аммония и воды ($\text{H}_2\text{O}_2 : \text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 4$), широко применяют на различных этапах технологии изготовления микросхем. Такой раствор обладает лучшими обезжиривающими свойствами по сравнению с органическими растворителями и является универсальным средством, поскольку удаляет как омыляемые, так и неомыляемые жиры, неорганические загрязнения, а также ионы натрия, меди, серебра и других металлов. Процесс ведут при температуре 80–90 °С.

По сравнению с физическим обезжириванием в органических растворителях химическое обезжиривание менее опасно для работающих и окружающей среды, отличается меньшим расходом реактивов и меньшей трудоемкостью процессов, более высоким качеством отмывки подложек. Обработка в составах, содержащих кислоты, после очистки в пероксидно-аммиачных растворах не вносит дополнительных загрязнений на поверхности, как это имеет место после обезжиривания в органических растворителях, где остатки

органических растворителей обугливаются кислотами, загрязняя тем самым подложку.

Промывание в кислотах применяется для очистки поверхности от атомов и ионов металлов, жировых загрязнений, а также от оксидов, нитридов, сульфидов и других химических соединений. Удаление ионов металлов сопровождается их вытеснением ионами водорода, при этом для их удаления применяют кислоты, растворяющие эти металлы. Для предотвращения обратной адсорбции металлов на очищаемую поверхность применяют комплексообразующие агенты, образующие с ионами металлов устойчивые соединения – комплексы, которые остаются в растворе.

При помощи промывания в пероксидно-кислотных растворах или растворах кислот с другими сильными окислителями эффективно удаляются атомы и ионы металлов, органические загрязнения. На практике предпочтительнее применять азотную кислоту, имеющую ряд преимуществ перед другими кислотами. При нагревании она легко разлагается, не образуя вредных соединений, эффективно связывает в комплексы ионы щелочных металлов. Промежуточным продуктом химических реакций является азотистая кислота HNO_2 , которая при взаимодействии с пероксидом водорода образует надазотистую кислоту $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_8$, обладающую сильным окислительным действием, что способствует удалению загрязнений с поверхности подложечного материала.

Травление – очистка, при которой происходит удаление приповерхностного слоя подложки. Обычно проводится после обезжиривания, так как только в этом случае травитель хорошо смачивает всю поверхность пластин и верхний слой удаляется равномерно.

Процесс травления можно разбить на пять стадий:

- 1) диффузия реагентов к обрабатываемой поверхности;
- 2) адсорбция реагентов на поверхность;
- 3) химическое взаимодействие реагентов с обрабатываемым материалом;
- 4) десорбция продуктов химических реакций;
- 5) диффузия продуктов химических реакций от поверхности.

Скорость всего процесса определяется скоростью наиболее медленной (лимитирующей) стадии. Травители, в которых самыми медленными, определяющими суммарный процесс травления этапами являются диффузионные, называются полирующими. Они нечувствительны к физическим и химическим неоднородностям поверхности, сглаживают шероховатости, выравнивают микрорельеф.

Полирующие свойства травителя можно усилить, уменьшив скорость диффузионных процессов. При этом скорость травления нечувствительна к физическим и химическим неоднородностям поверхности, слабо зависит от температуры. Вследствие более высокого градиента концентрации выступы на поверхности травятся быстрее впадин, поэтому полирующие травители хорошо сглаживают шероховатости, выравнивая микрорельеф.

Травители, в которых самыми медленными являются поверхностные химические реакции, называются селективными. Скорость травления в них зависит от температуры, структуры и кристаллографической ориентации поверхности и не зависит от вязкости и перемешивания травителя. Селективные травители с большой разницей скоростей травления в различных кристаллографических направлениях принято называть анизотропными.

Кислотное травление представляет собой окислительно-восстановительный процесс с растворением продуктов окислительной реакции, т. е. кислотные травители, взаимодействуя с загрязнениями (со смазками или окислами), превращают их в растворимые соединения. Кислотными травителями опасно обрабатывать керамику, ситалл. Такая обработка приводит к протравливанию поверхности с углублением рельефа (к увеличению шероховатости).

Щелочное травление – это окислительно-восстановительные реакции, которые являются чисто химическими взаимодействиями поверхностных атомов подложки с молекулами травителя. Щелочные травители омыляют жиры, снижая тем самым поверхностное натяжение.

Химико-динамическое травление применяют для получения подложек с высоким качеством поверхности, соответствующим 14-му классу шероховатости, и точными геометрическими параметрами.

Процесс легко автоматизируется, отличается высокой производительностью, малыми затратами реактивов, изоляцией опасной зоны от оператора. Химико-динамический способ широко применяют в промышленности как для плоского, так и для рельефного травления при получении различных углублений.

Травление погружением в статическом режиме применяют тогда, когда нет высоких требований к качеству поверхности и геометрии подложечного материала. При этом рекомендуют вращать, приподнимая и опуская, кассеты с ним. Этого оказывается недостаточно для выравнивания условий травления каждого микроучастка подложки, что приводит к ухудшению их плоскостности.

2.5. Сухая очистка

Появление сухих методов очистки было обосновано не только проблемами исключения загрязнений, но и главным образом необходимостью точного локального травления через контактные маски при формировании топологии микросхем.

Термообработка (отжиг). Применяется для удаления адсорбированных поверхностью примесей, разложения поверхностных загрязнений и испарения летучих соединений. Как правило, отжиг проводится в вакуумных и термических установках непосредственно перед процессами оксидирования, эпитаксии и др. Например, при выращивании на кремнии маскирующих пленок газы и влага удаляются с поверхности по мере нагревания пластин до температуры оксидирования. При отжиге полупроводниковых подложек в вакууме с их оксидированной поверхности уже при температуре 400 °С легко десорбируются влага, углекислый газ, легкие углеводороды. Оксидные пленки с поверхности кремния в вакууме удаляются при температурах выше 900 °С, а перед эпитаксиальным наращиванием кремниевых слоев их удаляют отжигом подложек кремния в водороде при температуре 1200–1250 °С. Завершающей операцией очистки подложек из керамики, стекла, кварца, сапфира является отжиг в вакууме. Эффективность очистки увеличивается с ростом температуры, однако температура обработки ограничена темпера-

турой плавления очищаемых материалов или диффузией легирующих примесей. В этих случаях применяют более низкотемпературные процессы очистки.

Ионное травление – процесс удаления распылением слоя вещества с находящимися на его поверхности загрязнениями и адсорбированными газами. Его выполняют в вакуумных установках путем бомбардировки подложек (мишеней) ускоренными положительными ионами инертных газов. Наиболее часто для распыления применяют аргон, так как он дешевый, доступный и обеспечивает эффективное распыление. Ускоренные ионы передают кинетическую энергию поверхностным атомам либо непосредственно, либо через цепочку (или каскад) соударений приповерхностных атомов мишени. В последнем случае атомы смещаются из узлов и вдоль траектории движения иона образуются зоны радиационных нарушений структуры. Распыление поверхностных атомов происходит тогда, когда их энергия превышает энергию межатомного взаимодействия в материале, подвергаемом травлению.

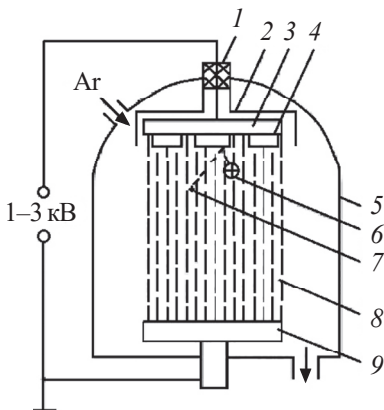
В зависимости от устройства установок различают ионно-плазменное и ионно-лучевое травление.

Ионно-плазменное травление выполняют в диодных или триодных камерах вакуумных установок.

Травление в диодных камерах (рис. 2.7) проводят при постоянном или переменном напряжении высокой частоты. Подложки помещают на катод, из камеры откачивают воздух и через игольчатый натекаль напускают аргон до рабочего давления.

При подаче постоянного напряжения 1–3 кВ между катодом и анодом происходит электрический пробой газа, при определенном разрядном токе зажигается тлеющий разряд, распределенный неравномерно. Визуально разряд состоит из чередующихся светящихся и темных областей: темное катодное пространство, отрицательное тлеющее свечение, фарадеево темное пространство, положительный столб, темное анодное пространство. Люминесцентное свечение областей обусловлено появлением в результате неупругих соударений с ускоренными электронами возбужденных атомов, которые испускают кванты света при переходе электронов на нижние свободные уровни.

Рис. 2.7. Схема процесса ионно-плазменного травления в диодной вакуумной камере:
 1 – изолятор; 2 – экран; 3 – катод;
 4 – подложки; 5 – вакуумная камера;
 6 – бомбардирующий ион аргона;
 7 – частица распыленной пластины;
 8 – плазма тлеющего разряда;
 9 – анод



Наиболее существенными для процесса травления являются темное катодное пространство и положительный столб.

Электрическое поле темного катодного пространства играет решающую роль как в процессе распыления (травления), так и при поддержании тлеющего разряда. Ионы, попавшие в его область, ускоряются электрическим полем и бомбардируют катод. В результате бомбардировки происходит распыление подложек. При нейтрализации ионов поступающими из внешней катодной цепи электронами освобождается энергия, достаточная для вторичной электронной эмиссии. Покинувшие катод электроны в области темного катодного пространства ускоряются электрическим полем, их энергия возрастает и становится достаточной для ионизации молекул газа. Таким образом, тлеющий разряд является самостоятельным, поскольку сам, без вспомогательных средств обеспечивает эмиссию электронов и последующую ионизацию газа.

Положительный столб выполняет функции участка проводимости между катодом и анодом. В области положительного столба электроны и ионы движутся диффузионно и их концентрации равны.

В диодных камерах на постоянном токе можно травить только материалы с достаточной электропроводностью (металлы, полупроводники).

При подаче переменного напряжения высокой частоты его полярность между электродами меняется каждые полпериода,

т. е. катод и анод как бы меняются местами. Начиная с определенной частоты, большинство электронов за полпериода не успевают дойти до положительного электрода. Они начинают колебаться в газоразрядном промежутке, приобретая энергию, достаточную для ионизации молекул газа. При этом разряд поддерживается независимо от притока вторичных электронов.

Диодному травлению при переменном напряжении высокой частоты можно подвергать непроводящие и плохо проводящие материалы.

Недостатками обоих способов диодного ионного травления являются низкие скорости и возможность загрязнения обрабатываемых поверхностей остаточными газами.

Ионно-плазменное травление в триодных камерах (рис. 2.8) выполняют в плазме несамостоятельного дугового разряда, который горит между анодом и катодом при более высокой степени вакуума.

Для поддержания достаточной концентрации ионов аргона при более низком давлении увеличивают количество электронов, ионизирующих газ, для чего используют термоэмиссионный катод. После откачивания камеры, включения тока накала катода и напуска аргона до рабочего давления между катодом и анодом зажигают дуговой разряд путем подачи напряжения 100–300 В. Образцы, подвергаемые травлению, помещают на дополнительном, третьем электроде, который располагают в области положительного столба разряда (на расстоянии от катода, равном $2/3$ расстояния анод – катод).

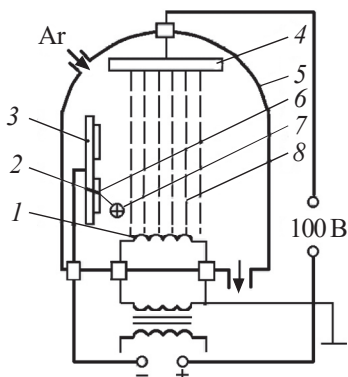


Рис. 2.8. Схема процесса ионно-плазменного травления в триодной вакуумной камере:

- 1 – термокатод; 2 – подложка;
- 3 – мишень; 4 – анод;
- 5 – вакуумная камера; 6 – частица распыленной подложки; 7 – ион аргона;
- 8 – плазма дугового разряда

При подаче на этот электрод отрицательного смещения 1–3 кВ из плазмы газового разряда вытягиваются ионы аргона, бомбардирующие очищаемую поверхность. Благодаря термоэмиссионному катоду можно независимо управлять концентрацией и энергией ионов в плазме, так как цепи газового разряда (анод – катод) и распыления (мишень – подложка) электрически развязаны друг от друга. Концентрацию ионов можно менять, изменяя ток электронной эмиссии или ускоряющее напряжение между катодом и анодом, энергию ионов можно менять изменением потенциала мишени.

Ионно-лучевое травление выполняют в вакуумных установках, в которых луч ионов формируется специальным газоразрядным источником и системами вытягивания и ускорения ионов. Давление инертного газа в источнике (около 0.1 Па) должно быть достаточно высоким для создания газоразрядной плазмы. Для обеспечения равномерного травления по площади обрабатываемой поверхности нужно, чтобы луч ионов имел равномерное распределение плотности тока и энергии по сечению, а также был направленным. Данный луч из источника направляется в рабочую камеру установки, где на вращающемся наклонном столике расположены подложки. Меняя его наклон, можно регулировать угол падения ионов. Давление в рабочей камере должно быть существенно ниже (не более 0.04 Па), чем в источнике, чтобы предотвратить рассеяние ионного луча и загрязнение очищаемого подложечного материала.

Для компенсации положительного заряда, накапливаемого на обрабатываемых поверхностях, применяют нейтрализатор – подогретый катод, эмитирующий электроны (рис. 2.9).

При ионно-лучевом травлении мишени расположены вне плазмы газового разряда. Это позволяет регулировать параметры процесса, энергию ионов, плотность тока ионного луча и угол падения ионов на обрабатываемую поверхность независимо друг от друга.

Особенности ионного травления:

- универсальность, т. е. возможность очищать от загрязнений любого вида и травить поверхности любых материалов;

- низкая избирательность травления различных материалов из-за чисто физического механизма процесса распыления; это затруд-

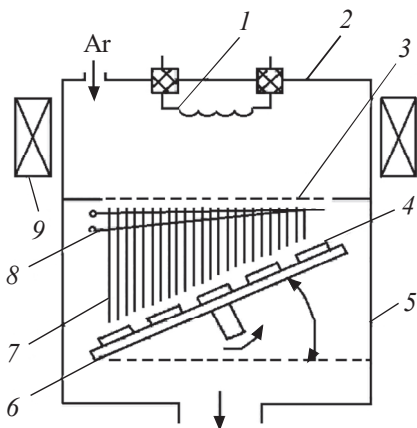


Рис. 2.9. Схема установки для ионно-лучевого травления:

- 1 – термокатод;
- 2 – разрядная камера источника ионов – анод; 3 – смещаемые сетки для вытягивания ионов;
- 4 – подложки; 5 – рабочая камера;
- 6 – держатель подложек;
- 7 – ионный луч; 8 – нейтрализатор; 9 – соленоид

няет локальную обработку, так как материал контактной маски также подвергается травлению (распыляется), а с другой стороны – позволяет применять ионное травление для обработки многослойных пленок с несовместимыми с точки зрения жидкостного травления свойствами слоев.

Достоинства ионного травления:

- преимущественное травление в направлении нормали к поверхности, что обеспечивает хорошие результаты при локальной обработке, так как практически отсутствует боковая составляющая скорости травления;
- безынерционность, процесс травления прекращается сразу же после снятия с образцов потенциала.

Недостатки ионного травления:

- низкие скорости травления (0.1–1 нм/с);
- значительные радиационные и тепловые воздействия, вызывающие разрушения контактных масок, деградацию электрофизических параметров структур и необходимость охлаждения образцов при травлении.

Газовое травление. Сущность процесса заключается в химическом взаимодействии обрабатываемого материала с газообразным веществом и образовании при этом легкоудаляемых летучих соединений. Загрязнения при данном методе очистки удаляются

вместе с поверхностным слоем подложек. Газовое травление по сравнению с жидкостным позволяет получать более чистые поверхности. Во многих случаях оно имеет ограниченное применение из-за высоких температур обработки и необходимости использования особо чистых газов. Однако в тех случаях, когда газовое травление совместимо с последующим процессом (например, с выращиванием на кремниевых пластинах кремниевых слоев), его применение целесообразно.

Плазмохимическое травление. Как и ионное, его проводят в вакуумных установках и также используют плазму газового разряда. Данный вид травления (в отличие от чисто физического распыления при ионном травлении) имеет химическую природу. Оно основано на использовании обладающих большой реакционной способностью химически активных частиц, получаемых в плазме газового разряда.

Процесс плазмохимического травления можно разделить на ряд этапов:

- доставку плазмообразующего газа, пара или смеси в камеру установки;
- образование химически активных частиц в газовом разряде;
- доставку их к обрабатываемой поверхности, химические реакции с образованием легколетучих соединений;
- десорбцию и удаление образующихся летучих соединений через откачную систему вакуумной установки.

Плазмообразующие газы выбирают исходя из свойств обрабатываемого материала. Для травления кремния и некоторых металлов применяют галогеносодержащие молекулярные газы, поскольку именно в их плазме образуются необходимые химически активные частицы, переводящие поверхностные слои в летучие соединения. Для разбавления и обеспечения требуемых параметров травления в плазму дополнительно вводят аргон, кислород, азот. Присутствие кислорода повышает скорость травления и качество очистки. В плазме химически активные частицы образуются в результате взаимодействия молекул газа с ускоренными электронами, которые

в отличие от тяжелых частиц обладают существенно большими энергиями. В зависимости от конструкции установок различают плазменное и радикальное плазмохимическое травление.

Плазменное травление осуществляют непосредственно в плазме газового травления, т. е. с участием всех химически активных частиц как с большим, так и с малым временем жизни. В камерах диодного типа (рис. 2.10) подложки помещают на нижнем медленно вращающемся электроде, они электрически изолированы от электрода, чтобы исключить ионную бомбардировку.

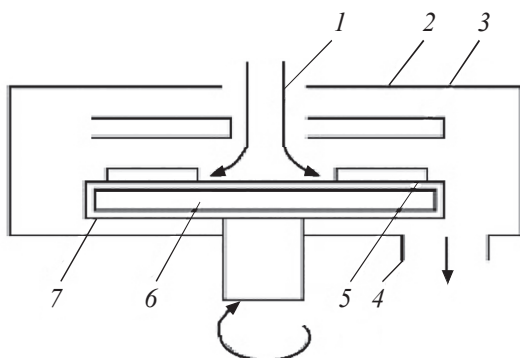


Рис. 2.10. Схема вакуумной камеры диодного типа для плазмохимического травления непосредственно в плазме:

1 – подача рабочего газа; 2 – вакуумная камера; 3 – электрод; 4 – откачной патрубок; 5 – подложка; 6 – подложкодержатель; 7 – изоляционное покрытие

Радикальное плазмохимическое травление проводят в области вакуумной камеры, отделенной от плазмы газового разряда перфорированным металлическим экраном (рис. 2.11) или магнитными электрическими полями. Высокочастотная плазма возбуждается между цилиндрическими поверхностями рабочей камеры и экрана. Травление осуществляется только нейтральными электрически активными частицами с большим временем жизни, проникающими из плазмы в зону расположения пластин. Заряженные частицы плазмы не могут попасть к поверхности подложек через отверстия цилиндрического экрана.

В зоне, свободной от заряженных частиц, возбужденные атомы фтора и атомарный кислород, многократно соударяясь с молекулами рабочего газа, движутся разупорядоченно, что обеспечивает высокую однородность травления от подложки к подложке и по площади каждой пластины.

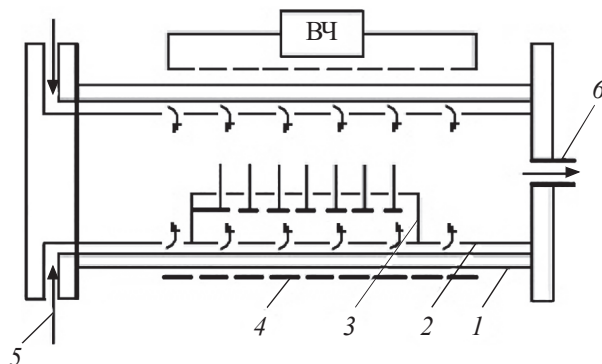


Рис. 2.11. Схема вакуумной камеры для радикального плазмохимического травления:

1 – кварцевая камера; 2 – перфорированный цилиндр; 3 – кассета с подложками; 4 – высокочастотный индуктор; 5 – подача рабочего газа; 6 – откачной патрубок

Поскольку возбужденные атомы и свободные радикалы отличаются высокой реакционной способностью, эффективность травления существенно повышается. По сравнению с ионным травлением при одинаковых параметрах разряда скорость возрастает более чем на порядок. Благодаря электрической активации газов плазмохимическое травление проводится при существенно меньших температурах (100–300 °С) относительно обычного газового травления. Данное травление из-за химического механизма обладает высокой избирательностью относительно различных материалов, а благодаря невысокой энергии частиц, поступающих на обрабатываемую поверхность, радиационные дефекты незначительны.

Химический механизм травления обуславливает наличие боковой скорости травления, что является недостатком при локальной обработке.

К недостаткам плазмохимического травления можно также отнести:

- ограниченное количество соединений для получения в плазме химически активных частиц, обеспечивающих образование летучих веществ;
- сложность химических реакций, протекающих в плазме и на обрабатываемой поверхности;
- большое число взаимосвязанных технологических и конструктивных параметров.

Ионно-химическое травление. Реактивное ионное травление (называемое также ионно-химическим) по механизму процесса является *комбинированным методом*. Удаление обрабатываемого материала происходит в результате его распыления ускоренными ионами и образования легколетучих соединений при взаимодействии с химически активными частицами плазмы. От плазмохимического травления отличается тем, что энергия ионов больше и достаточна для распыления, а от ионного травления – тем, что используется не инертная, а содержащая химически активные частицы плазма. При этом физическое распыление интенсифицирует химические реакции, которые ослабляют межатомные связи на обрабатываемой поверхности и увеличивают тем самым скорость распыления.

По аналогии с ионным и плазмохимическим травлением реактивное ионное травление можно выполнять при расположении обрабатываемых подложек в плазме газового разряда (реактивное ионно-плазменное травление) или в вакууме и подвергать воздействию пучка ионов, полученных в автономно расположенном источнике (реактивное ионно-лучевое травление). Для реактивного ионно-плазменного и ионно-лучевого травления применяют те же рабочие газы, что и для плазмохимического.

Для уменьшения радиационных дефектов обрабатываемых образцов процессы травления проводят в режимах, обеспечивающих превышение скорости удаления слоев за счет химических реакций над скоростями распространения дефектов, образующихся вследствие ионной бомбардировки.

Сушка очищенных подложек осуществляется с помощью сжатого очищенного воздуха или в печи при продувке очищенным Ar или N₂.

2.6. Контроль состояния подготовленной поверхности подложки

Применяются два вида контроля подготовленной подложки – шероховатости поверхности и наличия на поверхности сорбированных загрязнений.

Контроль шероховатости поверхности. Высокие требования к шероховатости особенно необходимы при нанесении порошковых покрытий. В этом случае резко возрастает поверхность взаимодействия с материалом покрытия и повышается температура образующихся при шероховатости выступов в момент контактирования с нагретыми ускоренными частицами газопорошкового потока, что способствует получению покрытий с увеличенной адгезионной прочностью. Шероховатость влияет на смачиваемость и растекаемость материала покрытия при его формировании из расплавленного состояния. При нанесении покрытий из твердофазного состояния и особенно из атомарных потоков шероховатость поверхности сводят к минимальным значениям. Экспериментально доказано, что наилучшие результаты получаются тогда, когда размеры напыляемых частиц несколько меньше впадин на шероховатой поверхности. Проверка качества подготовки поверхности на шероховатость часто производится с помощью профилографов, а также эталонов.

Контроль очистки поверхности от физически и химически адсорбированных веществ. К простейшим способам следует отнести контроль протиранием поверхности белой тканью, метод растекания капли, контроль по величине поверхностного потенциала и др. Протирание поверхности тканью (бязь, батист и др.) – самый простой способ оценки. Легко выявляются загрязнения, состоящие из твердых частиц и жировых включений. Этот метод оценки нельзя считать окончательным.

Метод капли основан на сравнении значений краевого угла при растекании жидкости по поверхности до и после очистки. Большая величина свободной энергии хорошо очищенной поверхности способствует полному растеканию капли по поверхности. Величина краевого угла зависит от значений когезионных сил внутри капли и адгезионных сил поверхности или поверхностного натяжения на границе фаз. Результаты очистки поверхности методом капли должны быть подтверждены при последующих испытаниях на адгезионную прочность покрытий.

В последнее время для количественной оценки энергетического состояния очищенной поверхности используют **метод определения поверхностного потенциала**. Контроль за состоянием поверхности можно осуществлять как в открытой атмосфере, так и внутри камеры, непосредственно перед нанесением конденсационно-вакуумных покрытий. Энергетическое состояние поверхности оценивают по контактной разности потенциалов. По изменению приведенного поверхностного потенциала определяют количественную величину технологического воздействия при очистке и активации поверхности. В Национальном институте авиационных технологий (г. Москва) разработан прибор – анализатор состояния поверхности, позволяющий оценивать степень изменения свойств поверхности после каждого технологического этапа.

Свежеочищенная поверхность подложки обладает большим уровнем свободной энергии, что приводит к быстрому повторному загрязнению пылью и влагой из атмосферы, поэтому очень важно правильно хранить подложки между операциями, т. е. не более суток. Даже чистая подложка, помещенная в вакуум, быстро сорбирует газы. Поэтому перед осаждением пленок подложка прогревается или подвергается очистке с помощью ионной бомбардировки.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое подложка?
2. Какие основные материалы применяются для изготовления подложек?

3. Назовите основные отличительные особенности ситалла от неорганического стекла и керамики.

4. Каковы основные требования, предъявляемые к подложечным материалам?

5. Назовите основные источники загрязнений поверхности подложки.

6. Какую поверхность можно назвать технологически чистой?

7. Какие классификации методов очистки поверхности подложечного материала существуют?

8. В чем отличие физической жидкостной очистки подложек от химической?

9. Какие травители называются полирующими, селективными, анизотропными?

10. Какие стадии химического жидкостного травления вы знаете?

11. Какие методы используются для контроля степени чистоты поверхности подложки?

12. Как правильно хранить очищенные подложки?

Глава 3

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК НА ТВЕРДОЙ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Существует большое количество методов осаждения тонких пленок при производстве полупроводниковой электроники и сенсорики. При этом основные этапы формирования тонкопленочных слоев в них близки, а процессы конденсации твердой фазы, образования зародышей на подложечном материале и механизмы роста пленок подчиняются одним и тем же закономерностям.

Образование тонких пленок путем осаждения на поверхности включает несколько процессов:

- переход вещества из конденсированной фазы (жидкой или твердой) в газообразную;
- перенос паров вещества от испарителя к подложке (обычно при пониженном давлении);
- конденсацию паров вещества на подложке.

В этой главе рассмотрим общие теоретические аспекты, характерные для физического процесса конденсации пленок на подложке, включающего следующие стадии:

- адсорбцию атомов, ионов, кластеров вещества;
- зародышеобразование;
- рост новой фазы.

3.1. Роль процессов адсорбции при межфазных взаимодействиях

Адсорбция – это перераспределение (обычно повышение) концентрации вещества на межфазной поверхности.

Адсорбция может происходить на любой поверхности раздела фаз, например, жидкость – газ или твердое тело – жидкость.

Движущей силой процесса является наличие на поверхности (адсорбенте) некомпенсированных сил межатомного взаимодействия, за счет чего и притягиваются молекулы адсорбированного вещества – адсорбата. Происходит не только снижение поверхностной энергии, но и образование на поверхности различной по составу пленки.

Термодинамическое состояние атомно-чистой поверхности способствует активному протеканию процесса адсорбции. Известно, что на чистой металлической поверхности содержится около 10^5 адсорбционных позиций, приходящихся на 1 см^2 .

Известно, что на далеких расстояниях между атомом и поверхностью действуют силы притяжения $E_{\text{пр}}$, которые сменяются отталкиванием $E_{\text{от}}$ на расстояниях, сравнимых с размерами атомов. Потенциальная энергия взаимодействия падающего атома с атомами на поверхности в этом случае может быть записана в виде суммы:

$$E(r) = E_{\text{пр}}(r) + E_{\text{от}}(r) \quad (3.1)$$

и имеет вид как на рис. 3.1. Таким образом, любой атом может удерживаться вблизи поверхности на некотором равновесном расстоянии, соответствующем минимуму потенциальной энергии равнодействующей сил притяжения и отталкивания.

Атом, оказавшийся в такой потенциальной яме, называют адсорбированным, а его потенциальную энергию на дне ямы – энергией адсорбции.

Молекула, подлетающая к поверхности с кинетической энергией $E_{\text{к}}$, должна как минимум потерять эту энергию для того, чтобы удержаться на поверхности. Она теряет энергию (аккомодирует) за счет возбуждения решеточных фононов подложки (квантов колебательного движения атомов кристалла). После этого молекула приходит в состояние равновесия, осциллируя в потенциальной яме, глубина которой равна энергии связи, или, что то же самое, энергии адсорбции. Кинетическая энергия, связанная с этими колебаниями, соответствует температуре подложки. Чтобы уйти

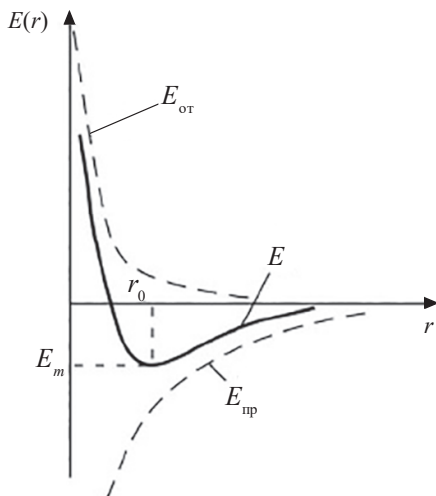


Рис. 3.1. Зависимость энергии притяжения $E_{\text{пр}}$ и отталкивания $E_{\text{от}}$, полной потенциальной энергии E адсорбируемых атомов (сплошная линия) от расстояния до поверхности

с поверхности, молекула должна получить энергию, достаточную для того, чтобы преодолеть потенциальный барьер высотой E_m . Таким образом, энергия десорбции равна энергии адсорбции.

Расстояние r_0 , соответствующее минимуму потенциальной энергии E_m , является квазистабильным состоянием адсорбированного атома (адатома) на поверхности. В результате тепловых флуктуаций существует вероятность отрыва адатома от поверхности и его испарения. В этом случае среднее время жизни адатома может быть описано выражением

$$\tau_a = \frac{1}{\nu_0} \exp \frac{E_m}{kT}, \quad (3.2)$$

где ν_0 – частота тепловых колебаний адатома в узле кристаллической решетки ($\nu_0 = 10^{12} - 10^{14}$ Гц); E_m – энергия адсорбции.

При энергии адсорбции 0.25 эВ время жизни адатома будет больше 1 с только при температурах ниже 100 К.

Отметим, что это выражение не всегда согласуется с экспериментом, так как адсорбированные атомы, мигрируя по поверхности, за время жизни успевают столкнуться друг с другом и образуют устойчивые скопления, зародыши, кластеры.

Величина ν_0 характеризует частоту попыток десорбции. Естественно предположить, что десорбция возникает в моменты, соответствующие максимальному смещению адатомов из положения равновесия. При этом адатом мигрирует по поверхности из одной потенциальной ямы в другую (рис. 3.2).

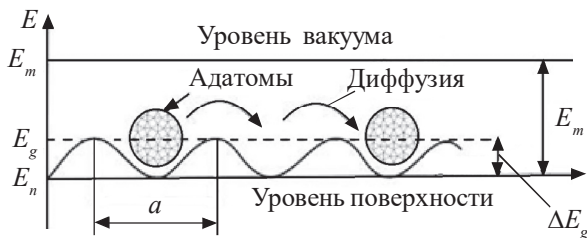


Рис. 3.2. Рельеф поверхности (сплошная линия) и возможные положения адатомов:

E_n – энергии атомов на поверхности; $\Delta E_g = E_g - E_n$ – энергия активации диффузии адатома на поверхности; E_m – энергия адсорбции; E_m – уровень энергии в вакууме; a – расстояние между атомами на поверхности

Различают физическую и химическую адсорбцию веществ на поверхности. Возможны и промежуточные виды взаимодействий на границе раздела фаз.

Физическая адсорбция. В случае физической адсорбции взаимодействие между поверхностью и адсорбированной молекулой обусловлено межмолекулярным взаимодействием, которое не приводит к разрыву или образованию новых химических связей. При этом молекула сохраняет свою индивидуальность, хотя, вероятно, может быть растянута или изогнута из-за близости поверхности. Такие взаимодействия часто называют вандерваальсовыми. К особенностям межмолекулярных взаимодействий в адсорбции, отличающих их от взаимодействий между молекулами в газах, относится весьма тесное сближение молекул адсорбата с атомами, ионами или функциональными группами, образующими поверхность адсорбента, а при относительно больших величинах адсорбции – даже и между собой. Поэтому явление адсорбции часто имеет много общего с конденсацией пара и молекулярной ассоциацией в жидкостях.

Кроме того, адсорбированная молекула взаимодействует не с одним центром на поверхности адсорбента, а со многими соседними центрами.

Теплота физической адсорбции, как правило, невелика и редко превосходит несколько десятков килоджоулей на моль (~ 40 кДж/моль). Процесс физической адсорбции обратим, относится к неактивируемым, протекает очень быстро, как только молекулы адсорбата окажутся на поверхности твердого или жидкого тела. Наиболее часто физическую адсорбцию связывают с взаимодействием поверхности с газовой фазой. Количество адсорбированного газа снижается при уменьшении давления и возрастании температуры.

Температурные условия оказывают большое влияние на протекание процесса физической адсорбции. Высокая подвижность молекул на поверхности при повышении температуры приводит к десорбции образующегося слоя. Дальнейшее повышение температуры может переводить физическую адсорбцию в химическую – хемосорбцию, имеющую более прочные связи.

Слабые межатомные связи на поверхности при физической адсорбции, по-видимому, в малой степени способны уравновесить некомпенсированные связи поверхностных атомов. Соответственно поэтому не следует ожидать значительного снижения уровня свободной поверхностной энергии. При подготовке поверхности изделий для нанесения покрытий следует учитывать слабые связи физически адсорбированных веществ (твердых, жидких и газообразных).

Химическая адсорбция. В случае химической адсорбции (хемосорбции) молекулы удерживаются на поверхности в результате образования химической, обычно ковалентной, связи.

Хемосорбция представляет собой процесс поглощения поверхностью жидкого или твердого тела веществ из окружающей среды, сопровождающийся образованием химических соединений. При хемосорбции выделяется значительное количество теплоты. Обычно теплоты хемосорбции лежат в пределах 80–125 кДж/моль. Взаимодействие кислорода с металлами (окисление) дает значительно более высокие значения теплоты, достигающие 400 кДж/моль.

Подобно химическим реакциям хемосорбция требует для своего протекания значительной энергии активации. Следовательно, при увеличении температуры процесс хемосорбции ускоряется. Происходит так называемая активируемая адсорбция. Хемосорбция относится к избирательным процессам и зависит от химического сродства абсорбента и адсорбата, которое наряду с температурой определяет скорость протекания реакции. В одних случаях реакции протекают медленно, в других – очень быстро. Например, при взаимодействии газов с чистыми металлами или металлоподобными поверхностями наблюдается исключительно быстрая хемосорбция, что связано со слабой насыщенностью связями поверхностных атомов. Хемосорбция протекает при минимальных значениях энергии активации.

Хемосорбция на твердых поверхностях зависит от кристаллографической ориентации зерен, наличия различных дефектов и др. Хемосорбция начинается на наиболее активных участках поверхности. Принято считать, что хемосорбция происходит до тех пор, пока вся поверхность не покроется мономолекулярным слоем адсорбата. По сравнению с физической адсорбцией хемосорбция чувствительна к давлению окружающей среды.

Наличие на поверхности хемосорбированных пленок в значительной мере уравнивает нескомпенсированные оборванные связи поверхностных атомов. Поверхностная энергия при этом достигает минимальных значений, что следует учитывать при подготовке поверхностей для нанесения покрытий. Для удаления хемосорбированных поверхностных соединений (загрязнений) требуются значительные энергетические воздействия.

3.2. Физико-химические аспекты процесса зарождения новой фазы

При осаждении на поверхности подложки тонкие покрытия формируются в результате двух элементарных процессов, не завися-

щих от того, в какой среде происходит синтез (паровой или газообразной, жидкой или твердой):

- в результате возникновения способного к росту зародыша субмикроскопического размера;

- вследствие разрастания и превращения этого зародыша в сплошную пленку, ограниченную поверхностями, характерными для соответствующего покрытия и условий роста.

Зародышеобразование – процесс формирования зародыша новой фазы до уровня образования его критического размера, при котором он становится основой образования данной фазы.

При этом следует делать различие между гомогенным и гетерогенным образованием зародышей. При гомогенном образовании зародышей имеет место фазовый переход (например, расплав – кристалл) при отсутствии границ раздела, т. е. внутри самой фазы за счет случайных колебаний плотности и кинетической энергии без участия посторонних поверхностей раздела. Если кристаллизация происходит на стенках сосуда, на других кристаллах (т. е. при участии посторонних поверхностей раздела), говорят о гетерогенном образовании зародышей.

Гомогенное образование зародышей. С точки зрения термодинамики самопроизвольное образование частиц твердой фазы в растворе может происходить только в том случае, если в результате уменьшится общая энергия системы. Как известно, процессы фазообразования, в том числе и образование осадков в растворах, происходят только в метастабильных системах, состояние которых зачастую довольно существенно отличается от равновесного. Причина задержки фазового превращения заключается в том, что процесс кристаллизации является не чисто объемным процессом, а определяется в значительной степени свойствами границы раздела новообразующихся частиц с окружающей средой. Изменение свободной энергии, связанное с образованием поверхностей, является положительным, поэтому оно противодействует протеканию процесса фазового перехода. Кроме того, следует учесть изменение свободной энергии, которое является результатом упругой

деформации зародышей при фазовом переходе. Таким образом, общее изменение свободной энергии ΔG при образовании зародыша является суммой трех слагаемых:

$$\Delta G = -\Delta G_{\text{об}} + \Delta G_{\text{пов}} + \Delta G_{\text{деф}}, \quad (3.3)$$

где $\Delta G_{\text{об}}$ – объемная составляющая или изменение свободной энергии жидкости при ее кристаллизации; $\Delta G_{\text{пов}}$ – поверхностная составляющая или изменение свободной энергии за счет работы, затрачиваемой на образование поверхности раздела жидкость – твердое; $\Delta G_{\text{деф}}$ – составляющая, обусловленная энергией упругой деформации при структурном изменении.

Последнее слагаемое обычно оказывается значимым только при образовании зародышей внутри твердой фазы, например, при полиморфных фазовых превращениях. Поэтому при рассмотрении процессов кристаллизации в растворах обычно ограничиваются только двумя первыми слагаемыми:

$$\Delta G = -\Delta G_{\text{об}} + \Delta G_{\text{пов}}. \quad (3.4)$$

Зародыш можно считать шарообразным (с радиусом r), так как благодаря очень малым размерам влиянием поля тяжести на его форму можно полностью пренебречь.

Изменение $\Delta G_{\text{об}}$ пропорционально объему возникающей фазы $V \sim r^3$; изменение $\Delta G_{\text{пов}}$ пропорционально поверхности $S \sim r^2$, где r – радиус зародышей.

Определим для частного случая (шарообразный зародыш) величины $\Delta G_{\text{об}}$ и $\Delta G_{\text{пов}}$:

$$\Delta G_{\text{об}} = \frac{4}{3} \cdot \pi r^3 \cdot \sigma_{\text{об}}, \quad (3.5)$$

где $\sigma_{\text{об}}$ – объемная составляющая свободной удельной энергии.

Выражение для $\Delta G_{\text{пов}}$ можно представить следующим образом:

$$\Delta G_{\text{пов}} = 4\pi r^2 \cdot \sigma_{\text{пов}}, \quad (3.6)$$

где $\sigma_{\text{пов}}$ – поверхностная составляющая свободной удельной энергии.

Тогда общее изменение энергии Гиббса запишется в виде

$$\Delta G = -\Delta G_{\text{об}} + \Delta G_{\text{пов}} = -\frac{4}{3} \cdot \pi r^3 \cdot \sigma_{\text{об}} + 4\pi r^2 \cdot \sigma_{\text{пов}}. \quad (3.7)$$

Из представленных выражений следует, что $\Delta G_{\text{об}}$, $\Delta G_{\text{пов}}$ и ΔG являются функциями радиуса зародыша r , зависимости которых представлены на рис. 3.3. Максимуму на кривой ΔG соответствует критический радиус зародыша $r_{\text{кр}}$. Критическим считается зародыш такого размера, при котором вероятности отрыва и присоединения атома к нему равны.

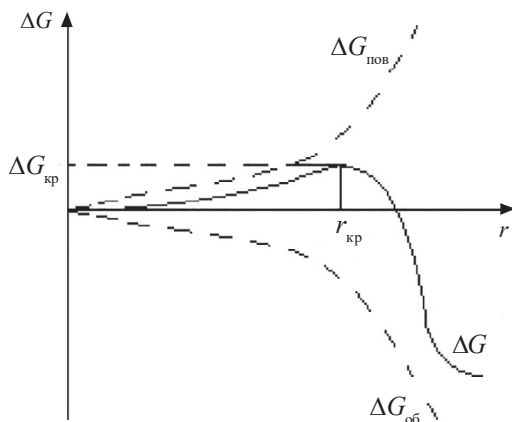


Рис. 3.3. Зависимость энергии образования зародыша от его радиуса

Зародыш, который меньше этой величины, нестабилен и растворяется вновь, так как его увеличение связано с повышением энергии Гиббса. Зародыш с радиусом больше $r_{\text{кр}}$, напротив, устойчив и способен расти, так как при присоединении к нему атомов ΔG уменьшается. Зародыши с $r < r_{\text{кр}}$ называются субзародышами, а с $r > r_{\text{кр}}$ – сверхзародышами.

Величина $r_{\text{кр}}$ находится из условия

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0. \quad (3.8)$$

Отсюда получим

$$r_{\text{кр}} = -2 \cdot \frac{\sigma_{\text{пов}}}{\sigma_{\text{об}}}. \quad (3.9)$$

Расчетные радиусы стандартного критического зародыша сферической формы при различных величинах поверхностной энергии представлены в табл. 3.1.

Т а б л и ц а 3.1

**Значение радиуса стандартного критического зародыша
($T = 300 \text{ K}$, $V_{\text{м}} = 100 \text{ см}^3/\text{моль}$)
в зависимости от величины поверхностной энергии**

σ , Дж/м ²	$r_{\text{кр}}^{\text{ст}}$, нм
0.25	20
0.20	16
0.15	12
0.10	8
0.05	4

Таким образом, при низкой величине σ и высоком уровне пересыщения критический размер приближается к размеру единичной молекулы. Это означает, что в подобных условиях термодинамическая концепция перестает действовать, что является ограничением классической теории зародышеобразования.

Гетерогенное зародышеобразование. Гетерогенное образование зародышей пленок – процесс более сложный, что связано с появлением взаимодействия между осаждаемым веществом и подложкой. Места зародышеобразования в этом случае могут пересекаться, имеются выступы, дислокации и т. д., которые служат для закрепления зародышей различного размера.

При гетерогенном зарождении необходимо учитывать силы межатомного взаимодействия между частицами как внутри матричной фазы, так и с подложкой. Соотношение этих сил и опреде-

ляет краевой угол смачивания капельки (зародыша) θ материнской фазы на подложке (рис. 3.4, *a*).

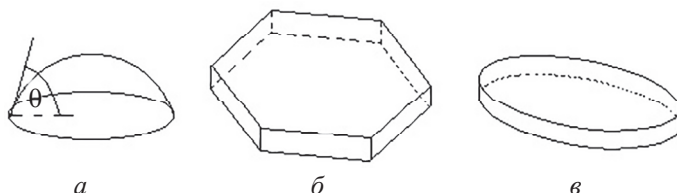


Рис. 3.4. Форма зародышей кристаллической фазы:
a – шаровой сегмент; *б* – шестигранник; *в* – диск

Для модели гетерогенного образования зародышей вводится геометрический фактор $f(\theta)$, определяемый межфазовыми взаимодействиями в системе «подложка – зародыш – пар» или «подложка – зародыш – жидкость». Если свойства зародыша изотропны (или слабоанизотропны), то образуется куполообразный зародыш (рис. 3.4, *a*). У более анизотропных зародышей могут быть другие конфигурации: многогранника (рис. 3.4, *б*) или форма диска (рис. 3.4, *в*).

Рассмотрим термодинамическую теорию гетерогенного образования зародышей на примере кристаллизации из паровой фазы. Схема взаимодействия пара и подложки приведена на рис. 3.5.

Представим подложку, находящуюся в среде однородного пересыщенного пара или в условиях, когда на нее падает молекулярный пучок. В этом случае предполагается возникновение зародыша критических размеров (рис. 3.5, положение 4), который способен расти самопроизвольно с уменьшением энергии Гиббса.

Определим для шарообразного зародыша величины $\Delta G_{об}$ и $\Delta G_{пов}$:

$$\Delta G_{об} = \frac{4}{3} \cdot \pi r^3 \cdot \sigma_{об} \cdot f(\theta), \quad (3.10)$$

где $f(\theta)$ – геометрический фактор, определяемый из выражения

$$f(\theta) = \frac{1}{4} \cdot (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) = \frac{1}{4} \cdot (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta). \quad (3.11)$$

Выражение для $\Delta G_{\text{пов}}$ можно представить следующим образом:

$$\Delta G_{\text{пов}} = 4\pi r^2 \cdot \sigma_{\text{пов}} \cdot f(\theta). \quad (3.12)$$

Тогда общее изменение энергии Гиббса запишется в виде

$$\Delta G = -\Delta G_{\text{об}} + \Delta G_{\text{пов}} = \left(-\frac{4}{3} \cdot \pi r^3 \cdot \sigma_{\text{об}} + 4\pi r^2 \cdot \sigma_{\text{пов}} \right) \cdot f(\theta). \quad (3.13)$$

Из приведенных формул видно, что условия взаимодействия подложки и зародышевой фазы, характеризующиеся краевым углом θ , не влияют на критический радиус $r_{\text{кр}}$, но существенно воздействуют на величину ΔG через геометрическую функцию $f(\theta)$.

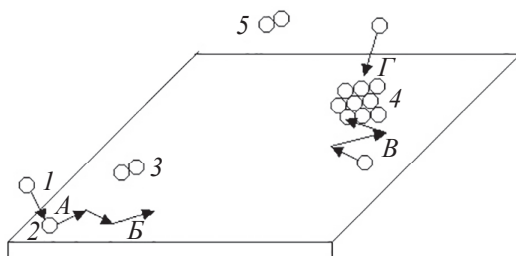


Рис. 3.5. Схема взаимодействия пара и подложки:

1 – атом в паре; *2* – адсорбированный атом; *3* – адсорбированная двухатомная частица; *4* – зародыш докритического размера; *5* – двухатомная частица в паре; *A* – процесс адсорбции; *Б* – поверхностная диффузия; *В* – рост зародыша за счет поверхностной диффузии атомов; *Г* – рост зародыша за счет паровой фазы

Кинетическая модель процесса зарождения. Основное отличие кинетических моделей зарождения от уже рассмотренной состоит в том, что учитывается временная зависимость концентрации агрегатов всех размеров на поверхности подложки. Рассматривается также кинетика различных элементарных актов как в прямом, так и в обратном направлении: адсорбция и десорбция, образование и распад агрегатов, состоящих из любого числа атомов, и т. д.

Одним из вариантов кинетической теории гетерогенной кристаллизации из молекулярных пучков является модель, которая позволяет учесть зависимость структурно-физических свойств поверх-

ности растущего кристалла от условий роста. Общая характеристика этой уточненной модели состоит в следующем.

Микропроцессами, приводящими к образованию центров кристаллизации, являются случайные столкновения атомов, мигрирующих по поверхности (флуктуационный механизм); фиксация адсорбированных атомов на примесных или точечно-дефектных несовершенствах поверхности (такие центры называют локализованными); присоединение к элементам микрорельефа, которые играют роль «готовых» центров кристаллизации (ступень винтовой дислокации, естественная шероховатость несингулярной грани). Наконец, при конденсации ряда веществ (например, германия) в паре содержатся, наряду с единичными атомами, многоатомные комплексы, которые при адсорбции сразу образуют достаточно стабильный зародыш. Каждый вид микропроцесса представляет самостоятельный механизм образования зародышей. Но и в пределах одного механизма происходит конкуренция между зародышами, расположенными на когерентных и дефектных центрах, между агрегатами, различающимися по структуре, составу, ориентации и форме.

Даже на идеальной поверхности совершенного кристалла (т. е. в отсутствие каких-либо структурных нарушений и примесей) имеются не только когерентные, но и дефектные центры сорбции, соответствующие неправильным положениям адсорбированных атомов, т. е. положениям в междоузлиях на поверхности кристалла. Флуктуационный механизм приводит к разрастанию зародышей из таких центров, хотя и с меньшей вероятностью, чем из когерентных.

Для того чтобы определить зависимость структурно-физических свойств растущего кристалла от условий роста, необходимо исследовать сложный комплекс конкурирующих процессов. Для проведения такого анализа используют молекулярно-кинетическое описание механизма на основе микрокинетических уравнений, учитывающее обмен атомами между агрегатами различных размеров. Такой анализ проводится вплоть до полного зарастания исходной поверхности. Экспериментальные результаты достаточно хорошо подтверждают уточненную кинетико-статистическую модель образования зародышей.

3.3. Теоретические представления зарождения пленок на поверхности

Адсорбированные атомы могут мигрировать по поверхности; сталкиваясь с другими атомами, могут объединяться в малые частицы (кластеры), иначе называемые зародышами. Они, по сравнению с отдельными атомами, должны быть более устойчивы к повторному испарению. В большинстве теорий постулируется, что как только зародыш достигнет определенной критической величины в среднем, он уже не распадается на отдельные атомы, а растет.

Существуют две основные теории зародышеобразования в тонких пленках, основанные на капиллярной и атомной моделях, которые отличаются в подходе к вычислению энергии образования зародышей.

Капиллярная модель зародышеобразования. Данная модель постулирует следующее: для того, чтобы из пересыщенного пара образовалась конденсированная фаза (устойчивые островки конденсированной фазы), необходимы положительные флуктуации свободной энергии, приводящие к преодолению активационного барьера (барьера зародышеобразования). Из-за наличия такого барьера, для того, чтобы конденсация имела место, необходимо пересыщение больше единицы.

Капиллярная модель предсказывает, что изменение свободной энергии при образовании зародыша имеет максимум, т. е. зародыш по мере роста и прохождения через критический размер имеет минимум устойчивости по отношению к диссоциации в паровую фазу. Максимум свободной энергии получается в результате конкуренции двух параметров – очень большого отношения поверхности к объему в малых зародышах, из-за которого их устойчивость уменьшается, и наличия энергии конденсации (энергии связей между атомами), увеличивающей устойчивость зародышей с увеличением их размера (рис. 3.6). Таким образом, зародыши, превысившие критический размер, быстро повышают свою устойчивость с каждым присоединенным атомом, и процесс их разрушения и испарения становится маловероятным.

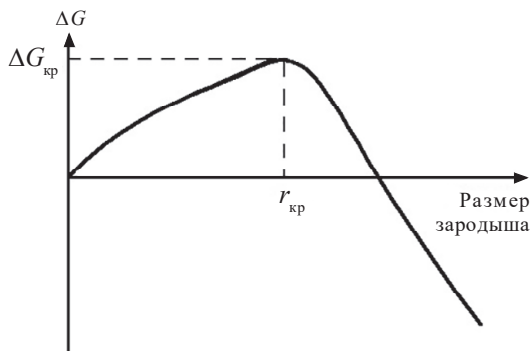


Рис. 3.6. Зависимость свободной энергии образования зародыша от его размера

Если к зародышу критического радиуса добавляется еще один атом, то он (зародыш) становится чуть более устойчивым и в среднем не распадается на отдельные атомы, а продолжает расти, образуя устойчивый островок. С другой стороны, если из критического зародыша уходит один атом, зародыш распадается. Поэтому для того, чтобы сконденсировалась стабильная пленка, в первую очередь необходимо, чтобы формировались зародыши критического размера или больше.

Размер критического зародыша и, следовательно, зернистость пленки сильно зависят от природы металла; для тугоплавких металлов (с высокой температурой кипения), таких как W, Mo, Ta, Pt и Ni, даже очень маленькие зародыши являются устойчивыми. У металлов с низкой температурой кипения, таких как Cd, Mg и Zn, зародыши должны стать достаточно большими, прежде чем они станут устойчивыми; их устойчивость с увеличением размера растет очень медленно, диссоциация или повторное испарение при этом остаются вероятными. Критические зародыши должны иметь большие размеры, если поверхностная энергия конденсируемого материала велика, а материала подложки – мала.

Зародыш может разрастись до сверхкритических размеров или за счет объединения с атомами газовой фазы, падающих непосредственно на его поверхность, или за счет столкновения с адсорбированными атомами, диффундирующими по поверхности подложки.

Если критические зародыши покрывают только малую часть площади поверхности подложки, последний механизм, по-видимому, является более важным, причем он зависит от коэффициента диффузии адатомов. В этом случае скорость роста критического зародыша равна произведению числа исходных зародышей в единице площади поверхности на скорость присоединения к ним адсорбированных атомов.

Таким образом, капиллярная модель позволяет вычислить размеры, свободную энергию критического зародыша и скорость зародышеобразования.

Атомная модель зародышеобразования (модель малых зародышей). Вычисления размеров первоначальных зародышей в рамках капиллярной модели часто дают значения их радиусов $\leq 5 \text{ \AA}$, а иногда даже меньше одного или двух атомных радиусов. Атомные теории зародышеобразования описывают роль индивидуальных атомов и их небольших ассоциаций на ранних стадиях образования пленки. Важным достижением атомистического подхода к зародышеобразованию была теория, предложенная Уолтоном и др., которая рассматривала кластеры как макромолекулы и использовала концепции статистической механики для их описания.

Отметим, что наиболее существенным результатом этой модели является возможность определения пороговой температуры изменения типа ориентации зародышей и установление количественной связи между температурой подложки при конденсации T_k и скоростью конденсации v_k .

Г. Н. Льюис сделал правильный вывод о том, что основная разница между капиллярной и атомной моделями состоит в следующем: одна (модель малых зародышей) рассматривает только дискретное расположение атомов, в то время как другая (капиллярная модель) имеет дело с простой идеализированной геометрической формой зародыша. При этом капиллярная модель предсказывает непрерывные изменения размера критического зародыша и скорости зародышеобразования в зависимости от пересыщения, в то время как в модели малых зародышей эти изменения происходят скачком, что действительно должно иметь место, если размер критического зародыша мал.

Капиллярная модель зародышеобразования является наиболее понятной и, несмотря на то, что она не всегда дает количественную информацию о размерах критических зародышей, правильно предсказывает ход зависимостей размеров зародышей и скорости зародышеобразования от величины падающего потока, температуры подложки и ее природы. Атомная модель почти идентична капиллярной, ее отличие состоит лишь в том, что в ней делается акцент на очень маленькие критические зародыши.

Таким образом, атомная теория наилучшим образом описывает, во-первых, конденсацию тех материалов, для которых характерны малые критические зародыши, т. е. материалов с большой свободной энергией конденсации в массивном кристалле; во-вторых, конденсацию при очень высоких пересыщениях. Капиллярная модель очень удобна при описании конденсации материалов с малой свободной энергией образования зародышей или конденсации при малых пересыщениях, когда критические зародыши велики. В пределах очень больших критических зародышей эти две модели становятся эквивалентными.

3.4. Процесс роста тонких пленок

3.4.1. Стадии формирования пленок

Теория зародышеобразования и электронно-микроскопические наблюдения позволяют выделить последовательность следующих этапов образования зародышей и роста пленки вплоть до образования непрерывной пленки:

- появление адсорбированных атомов;
- образование субкритических кластеров разного размера;
- образование зародышей критического размера (этап зародышеобразования);
- рост этих зародышей до сверхкритических размеров с результирующим обеднением адатомами зон захвата вокруг зародышей;
- образование критических зародышей на площадях, не обедненных адатомами;

– соприкосновение зародышей друг с другом и срастание с образованием нового островка, занимающего площадь меньшую, чем сумма площадей объединившихся зародышей, это приводит к увеличению свободной поверхности подложки;

– адсорбирование атомов на этих освободившихся участках, наступление процесса «вторичного» образования зародышей;

– срастание больших островков, каналы или полости остаются в пленке;

– заполнение каналов и полостей в результате вторичного зародышеобразования, в итоге образуется сплошная пленка. Основные этапы процесса схематически показаны на рис. 3.7.

Можно выделить четыре основные стадии процесса роста пленки (по Пэшли):

- образование зародышей и островковой структуры (1–4-е этапы);
- срастание или коалесценция островков (5-й и 6-й этапы);
- образование каналов (7-й этап);
- формирование непрерывной пленки (8-й этап).

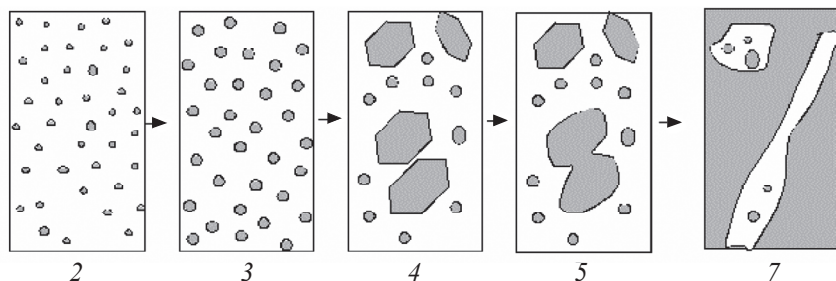


Рис. 3.7. Стадии и этапы формирования пленок

Первая стадия: образование зародышей и островковой структуры. Наименьшие зародыши, которые можно заметить в электронный микроскоп, имеют размер $\approx 20 \text{ \AA}$. Зародыши растут в трех измерениях, но рост вдоль поверхности подложки, как правило, значительно более быстрый, чем по нормали. Это обусловлено доминирующей ролью в процессе роста поверхностно-диффундирующих адсорбированных атомов в сравнении с ролью атомов, приходящих на зародыш непосредственно из паровой фазы. Для Ag

или Au, конденсирующихся на подложку MoS₂ при 400 °С, концентрация первоначальных зародышей составляет $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а минимальная диффузионная длина $\approx 500 \text{ \AA}$.

Вторая стадия: коалесценция островков. На рис. 3.8 показано, как происходит коалесценция, или срастание двух круглых островков (зародышей).

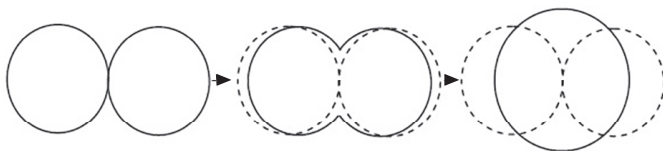


Рис. 3.8. Схема изменения формы островков в процессе их коалесценции

Коалесценция длится менее 0,1 с для малых зародышей и характеризуется уменьшением полной площади проекции зародышей на подложку и увеличением их по высоте. Зародыши с четко выраженными кристаллографическими формами в процессе срастания округляются. Получившийся островок снова принимает кристаллографическую форму, если он достаточно долгое время не взаимодействует с соседними островками. На стадии зародышеобразования кристаллики в основном имеют форму треугольника, после коалесценции приобретают форму шестиугольника, но часто с дефектами.

Процесс коалесценции приводит к увеличению свободной поверхности подложки и образованию вторичных зародышей между островками. Этот эффект становится заметным, когда первичные островки вырастают до размеров $\sim 1000 \text{ \AA}$, и продолжается до тех пор, пока не образуется пленка без дырок.

Основным механизмом переноса массы при коалесценции является поверхностная диффузия, второстепенным – объемная. Образование шеек при коалесценции происходит за короткое время – около 0,06 с.

Движущей силой коалесценции является уменьшение поверхностной энергии. Если поверхностная энергия не зависит от ориентации кристалла, площадь поверхности будет стремиться уменьшиться до минимума. Наблюдения показывают, что после того

как при коалесценции произошло основное уменьшение поверхностной энергии, дополнительное ее уменьшение происходит за счет образования граничных плоскостей с предпочтительной кристаллографической ориентацией, что приводит к образованию островков с хорошо развитой кристаллической гранкой.

Если такой островок вновь принимает участие в коалесценции, кристаллографические формы мгновенно округляются. Это можно объяснить, если предположить, что конфигурация, обеспечивающая минимум энергии, нарушается сразу, как только два соседних островка соприкоснутся и между ними станет возможным интенсивный обмен атомами. Можно также ожидать, что углы треугольных и шестиугольных островков будут наиболее эффективными источниками подвижных атомов, так что они должны быстро округляться. Несмотря на это, начальные стадии коалесценции даже очень больших островков проходят за очень короткое время; островок, образующийся в результате данного процесса, продолжает менять свою форму в течение довольно длительного времени. Площадь островка также изменяется во время коалесценции и после нее. За несколько секунд происходит резкое уменьшение площади подложки, покрытой островками, после этого начинается ее довольно медленное увеличение. Когда коалесценция только начинается, уменьшение площади островков и увеличение их высоты приводит к понижению полной поверхностной энергии. Если учесть относительную величину поверхностной энергии подложки и конденсата, а также энергию границы раздела, получим, что минимальной энергии островка соответствует определенная форма с определенным отношением высоты к диаметру.

Третья стадия: образование каналов. По мере роста островков степень округления после срастания островков уменьшается. Значительные изменения формы ограничиваются областями в непосредственной близости от места соединения. Поэтому островки вытягиваются и образуют сетчатую структуру, в которой конденсированный материал разделен длинными, узкими каналами неправильной формы, шириной 50–200 Å. Так как конденсация продолжается, в этих каналах будет происходить вторичное зародыше-

образование, и эти зародыши объединятся с областями сплошной пленки, как только они вырастут и коснутся стенок канала. В этот момент в определенных точках канала возникнут мостики, и каналы быстро заполнятся. В конце концов большинство каналов исчезает, и пленка становится непрерывной, однако она содержит много мелких, беспорядочно расположенных дырок. Внутри этих дырок на подложке образуются вторичные зародыши, и они объединяются с областями непрерывной пленки. Дырка содержит много вторичных зародышей, которые срастаются друг с другом и образуют вторичные островки, а они уже достигают краев дырки и срастаются с основной пленкой так, что дырка становится чистой. В ней снова образуются вторичные зародыши, и процесс повторяется до тех пор, пока вся дырка не заполнится.

На стадии роста, характеризующейся образованием каналов и дырок, вторичные зародыши (островки) объединяются с более массивными областями пленки менее чем за 0.1 с. Можно также наблюдать за процессом заполнения канала, когда поперек канала образуется мостик конденсата, и конденсирующаяся фаза растекается вдоль канала со скоростями порядка 1–300 Å/с. Оказывается, что канал при этом заполняется не полностью и вначале двигается только очень тонкий слой, а утолщение его происходит гораздо дольше. Каналы обычно бывают очень нерегулярными, а граничные области имеют кристаллическую огранку.

Четвертая стадия: формирование сплошной пленки. В процессе роста пленки, особенно при коалесценции, происходят заметные изменения ориентации островков. Это особенно важно для эпитаксиального роста пленок. Общий механизм роста поликристаллических слоев похож на механизм роста эпитаксиальных пленок, за исключением того, что срастающиеся островки в этом случае имеют произвольную относительную ориентацию, подчиняющуюся случайному закону распределения.

Обнаружено, что во время срастания происходит рекристаллизация, так что размер зерен в готовой пленке много больше среднего расстояния между начальными зародышами. Таким образом, фактором, определяющим размер зерен в готовой пленке,

является не первоначальная концентрация зародышей, а процесс рекристаллизации, происходящий при коалесценции зародышей или островков.

Пример этапов роста пленки золота в зависимости от ее толщины показан в табл. 3.2.

Т а б л и ц а 3.2

Этапы роста пленки золота в зависимости от ее толщины

Толщина, Å	Этап роста пленки
0–30	Появление зародышей
30–200	Коалесценция зародышей и островков
200–350	Образование сетчатой структуры
350–450	Образование пленки с каналами и дырками
Свыше 450	Формирование сплошной пленки

Эпитаксия – это ориентированный или монокристаллический рост пленки. Эпитаксия значительно представлена в технологии микроэлектроники и имеет две основные разновидности:

– автоэпитаксия – ориентированный или монокристаллический рост материала на подложке из того же материала;

– гетероэпитаксия – ориентированный или монокристаллический рост материала на подложке из другого материала.

Эпитаксиальное выращивание весьма сложный и многофакторно обусловленный процесс. Основные условия, как следует из теоретических и экспериментальных исследований, следующие:

– *высокая температура подложки*. Малые температуры подложки уменьшают отношение скорости эпитаксиального зарождения к скорости неориентированного роста; увеличение температуры активирует процесс осаждения атомов в позициях, сопряженных с кристаллической решеткой подложки, приводит к увеличению поверхностной и объемной диффузии, способствующих сглаживанию несоответствия, которые возникают при росте соседних зародышей; величина температуры эпитаксии зависит от многих параметров, критичных для механизма формирования пленки;

– *низкие пересыщения*. При низких пересыщениях только отдельные места могут действовать как центры зарождения, тогда как при высоких пересыщениях вероятно более беспорядочное, случайное зарождение.

3.4.2. Механизмы роста пленок

Как уже говорилось ранее, формирование тонких пленок на поверхности подложек наиболее часто происходит в две стадии:

- стадия образования зародышей, на которой возникают критические зародыши, способные к дальнейшему росту;
- стадия роста пленки, на которой критические зародыши разрастаются и сливаются друг с другом с образованием сплошной пленки.

Однако зародышевый механизм не является единственно возможным. На шероховатой или дефектной поверхности подложек могут работать специфические механизмы роста, не требующие начального образования зародышей.

Кратко рассмотрим специфические особенности трех механизмов роста пленок, известных как

- послойный механизм роста Франка–Ван дер Мерве;
- островковый механизм роста Фольмера – Вебера;
- спиральный механизм роста Странски – Крастанова.

Механизм Франка–Ван дер Мерве. Характеризуется зарождением на поверхности подложки псевдоморфного слоя пленки, т. е. такой неравновесной кристаллической структуры, в которой происходит переход параметров кристаллической решетки подложки и ее кристаллографической ориентации к параметрам кристаллической решетки пленки и к ее ориентации. Этот слой упруго деформирован, при дальнейшем послойном росте пленки происходит полная релаксация упругих напряжений. Обусловливается полным смачиванием и сильной адгезией (сцеплением) между пленкой и подложкой. В этом случае $\Delta\alpha < 0$ или $2\alpha < \alpha_s$, тогда начинается послойный рост пленки, так как взаимодействие между подложкой и слоем атомов значительно больше, чем между ближайшими атомами в слое.

При этом механизме роста каждый последующий слой пленки начинает формироваться только после полного завершения роста предыдущего слоя. Этот механизм роста называют также ростом Франка–Ван дер Мерве (Frank-van der Merve). Послойный рост имеет место, когда взаимодействие между подложкой и слоем атомов значительно больше, чем между ближайшими атомами в слое. При этом краевой угол смачивания равен нулю, островок «растается» тонким слоем по поверхности подложки, что и соответствует послойному механизму роста, а с точки зрения получения пленок – идеальной эпитаксии.

Реализуется этот механизм при очень малых пересыщениях в системе и лишь незначительных рассогласованиях параметров пленки и подложки.

Механизм Фольмера – Вебера. Характеризуется слабым взаимодействием между пленкой и подложкой, что приводит к формированию островковых пленок. Это обуславливается слабым смачиванием и слабой адгезией между пленкой и подложкой. При этом менее выражена связь кристаллографической ориентации островков с кристаллографической ориентацией подложки, т. е. наблюдается разориентация растущих островков. В таком случае $\Delta\alpha > 0$ или $2\alpha > \alpha_s$ и преобладает взаимодействие между ближайшими атомами над взаимодействием этих атомов с подложкой.

Данный механизм является полной противоположностью послойному росту. Условие его реализации – преобладание взаимодействия между ближайшими атомами над взаимодействием этих атомов с подложкой, т. е. краевой угол смачивания $\Delta\alpha > 0$. При островковом механизме роста вещество с самого начала оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов атомов.

Механизм Странского – Крастанова. Характеризуется первоначально двухмерным послойным ростом пленки с последующим образованием и ростом трехмерных островков из этого промежуточного слоя. Такой механизм роста пленки является промежуточным между первыми двумя механизмами и обуславливается многими факторами, в частности, заметным несоответствием между параметрами решеток подложки и наращиваемой пленки.

Соответственно для первых слоев $\Delta\alpha < 0$, а для растущих трехмерных островков $\Delta\alpha > 0$. Этот механизм реализуется при росте квантовых точек.

На рис. 3.9 изображена схема, на которой изображены рассмотренные выше механизмы роста пленок.

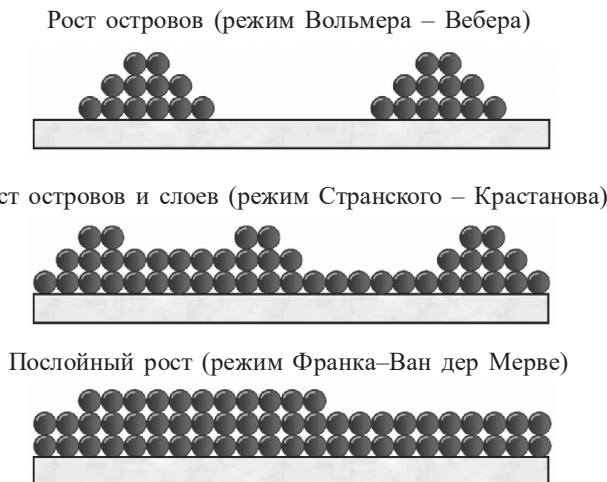


Рис. 3.9. Механизмы роста пленок

Вопросы для самоконтроля

1. Что собой представляет процесс адсорбции?
2. Каковы основные отличия физической адсорбции от химической?
3. Назовите основные стадии конденсации пленок на подложке.
4. Какие механизмы зародышеобразования тонких пленок вы знаете?
Чем они отличаются?
5. Каковы основные стадии роста пленок? Их особенности.
6. Что такое коалесценция островков?
7. Что собой представляют механизмы роста пленок?

Глава 4

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА
ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
ГИДРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ
(курсовая работа)**

Гидрохимическое осаждение халькогенидов металлов тио-, селеноамидами и их производными известно давно. Так, уже в 1884 г. Дж. Э. Рейнольдс наблюдал зеркальную пленку сульфида свинца на стенках сосуда при нагревании щелочного раствора, содержащего виннокислую соль свинца и тиокарбамид (тиомочевину). Заметим, что данный метод позволяет получать тонкие пленки халькогенидов металлов и твердых растворов замещения на их основе, при этом, если оценивать преимущества этого метода по сравнению с другими тонкопленочными технологиями, нельзя не отметить его высокую конкурентоспособность при достижении требуемых электрофизических свойств получаемых слоев. Одним из важнейших достоинств химического осаждения из водных сред связано с его низкотемпературной организацией – возможностью проведения «мягкохимического» синтеза, что позволяет рассматривать данный метод как один из перспективных для получения метастабильных по своей природе соединений халькогенидов металлов сложного состава. Например, халькогениды свинца, кадмия, меди и других металлов, а также твердые растворы замещения на их основе, полученные гидрохимической технологией осаждения, на протяжении десятилетий находят широкое применение в оптоэлектронике, сенсорной и лазерной технике, солнечной энергетике.

Несмотря на весомый вклад в разработку физико-химических основ метода, внесенный различными научными школами, и полу-

ченные ими результаты, до настоящего времени в гидрохимическом синтезе преобладает рецептурно-экспериментальный подход. Поэтому для уменьшения объема экспериментальных исследований актуальной является возможность прогнозирования оптимальных условий осаждения тонких пленок халькогенидов металлов (выбор значений pH, начальной концентрации соли металла, халькогенизатора, вида и концентрации лиганда), а также образующихся при этом примесных фаз из различных реакционных смесей.

Целью настоящей курсовой работы является ознакомление бакалавров с одним из расчетных методов, применяемых для оценки условий образования твердых фаз из водных растворов, использование полученных знаний для определения условий гидрохимического осаждения халькогенидов, а также гидроксидов и цианамидов металлов различными халькогенизаторами.

4.1. Общие сведения о гидрохимическом осаждении

Гидрохимический синтез в широком смысле – это синтез из водных растворов. В настоящее время существуют три основные разновидности этого метода: химическое осаждение из растворов (без применения электрического тока), электрохимическое осаждение и распыление реакционных растворов на нагретую подложку с последующим пиролизом. Чаще термин «гидрохимический синтез» (гидрохимическое осаждение) применяют в узком смысле, подразумевая первый из указанных методов.

Гидрохимическое осаждение халькогенидов металлов ведется в реакционной ванне, включающей соли соответствующих металлов, халькогенизатор и различные комплексообразующие агенты. Отметим, что метод отличается технологической простотой и минимальным энергопотреблением, гибкостью управления процессом и широкими возможностями варьирования состава и функциональных свойств, а также позволяет наносить тонкие пленки на поверхности различной конфигурации.

Развитие гидрохимической технологии осаждения халькогенидов металлов связано с работами кафедры физической и коллоидной химии УрФУ, г. Екатеринбург (Россия); научно-исследовательского центра г. Санта-Барбара (США) и Индийского технологического института, г. Дели.

Предсказанием условий образования халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении исследователи занялись достаточно давно. Так, был предложен метод определения образования гидроокиси металла, который в дальнейшем превращается в сульфид. Однако в этом методе никак не учитывалось поведение халькогенизатора.

4.2. Расчет граничных условий образования халькогенида, гидроксида и цианамид металла при осаждении тио-, селенокарбамидом

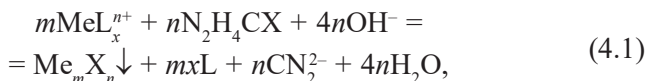
Больших успехов достигли исследователи, предположившие, что в основе существующих представлений о механизме взаимодействия тио-, селенокарбамида с солями металлов лежит либо реакция Me^{z+} с S^{2-} (Se^{2-})-ионами, образующимися в растворе при щелочном гидролизе халькогенизаторов, либо процесс образования в системе тио-, селенокарбамидных комплексов металла с их последующим разложением. Примем во внимание, что, согласно законам равновесной термодинамики, значения функций состояния системы не зависят от пути протекания процесса, а определяются лишь исходным и конечным состоянием системы. Поэтому процесс осаждения халькогенидов металлов удобнее представить в рамках первого из указанных выше механизмов в виде двух последовательных реакций: диссоциации тио-, селенокарбамида на сероводород (селеноводород) и цианамид и взаимодействия сульфид (селенид)-ионов с незакомплексованными ионами металла. Это положение легло в основу термодинамического расчета осаждения халькогенидов металлов с помощью тиоамидов, разработанного Г. А. Китаевым с сотр. в конце 60-х гг. прошлого века. Разработанный подход был обоснован экспериментально и успешно апроби-

рован при синтезе ряда соединений. Он позволяет до начала эксперимента прогнозировать область образования халькогенида, цианамида или гидроксида металла в зависимости от начальных условий процесса, используя при этом термодинамические константы устойчивости и ионизации взаимодействующих соединений.

Для выделения и разделения тяжелых металлов используются тио-, селеноамиды. Указанные соединения привлекли внимание исследователей вследствие того, что в водных растворах они гидролизуются с отщеплением серо-, селеноводорода. Стоит отметить существенное преимущество тио-, селеноамидов – образование H_2S (H_2Se) или ионов S^{2-} (Se^{2-}) непосредственно в растворе, что позволяет регулировать скорость реакции и полноту выделения халькогенидов металлов.

Заметим, что в отличие от тиокарбамида водный раствор селенокарбамида менее устойчив, особенно на свету. Это связано с тем, что $(NH_2)_2CSe$ легко окисляется кислородом воздуха, в результате чего раствор краснеет за счет выделяющегося селена. Наиболее активно данный процесс протекает в нейтральных и щелочных средах, в то время как кислые растворы более устойчивы.

Осаждение халькогенидов металлов из растворов тио- и селенокарбамида можно представить в виде следующей химической реакции:



где m и n – соответственно стехиометрическое число атомов халькогена и металла в соединении; MeL_x^{n+} – комплексный ион металла; X – S, Se; N_2H_4CX – халькогенизатор (тио- или селенокарбамид); Me_mX_n – труднорастворимый халькогенид металла; CN_2^{2-} – цианамид-ион.

При оценке условий образования индивидуальных халькогенидов металлов методом гидрохимического осаждения вводим понятие граничных условий образования халькогенида металла, под которыми подразумевают содержание активных компонентов (реагентов) в растворе, которое соответствует началу процесса превращения соли металла в халькогенид.

В первом приближении в качестве критерия образования халькогенида металла в разбавленных растворах без учета создания необходимого пересыщения используем следующее равенство:

$$\text{ПИ}_{\text{Me}_m\text{X}_n} = \text{ПР}_{\text{Me}_m\text{X}_n}, \quad (4.2)$$

где $\text{ПИ}_{\text{Me}_m\text{X}_n}$ – ионное произведение, т. е. произведение активностей незакомплексированной формы ионов металла Me^{n+} и халькогенид-иона X^{m-} ; $\text{ПР}_{\text{Me}_m\text{X}_n}$ – произведение растворимости твердой фазы халькогенида металла, являющееся при данной температуре постоянной величиной.

Известно, что для разбавленных и малорастворимых соединений можно принять коэффициенты активности ионов Me^{n+} и X^{m-} равными единице, тогда уравнение (4.1) можно записать через концентрации этих ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам реакции $\text{Me}_m\text{X}_n \rightarrow m\text{Me}^{n+} + n\text{X}^{m-}$, в следующем виде:

$$\text{ПР}_{\text{Me}_m\text{X}_n} = [\text{Me}^{n+}]_n^m [\text{X}^{m-}]_n^n = [\text{Me}^{n+}]_p^m [\text{X}^{m-}]_p^n, \quad (4.3)$$

где $[\text{Me}^{n+}]_n$, $[\text{X}^{m-}]_n$ и $[\text{Me}^{n+}]_p$, $[\text{X}^{m-}]_p$ – начальные и равновесные концентрации ионов металла и халькогена соответственно.

Концентрацию незакомплексированных (свободных) ионов металла $[\text{Me}^{n+}]$ можно легко рассчитать по известным методикам:

$$[\text{Me}^{n+}] = \alpha_{\text{Me}^{n+}} \cdot C_{\text{Me}}, \quad (4.4)$$

где $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$ – долевая концентрация незакомплексированных ионов металла; C_{Me} – суммарная (общая) концентрация металла в растворе.

Выведем формулу для определения $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$. Для этого в первую очередь необходимо представить общую концентрацию металла C_{Me} в виде суммы свободных и закомплексированных ионов металла в растворе:

$$C_{\text{Me}} = [\text{Me}^{n+}] + [\text{MeL}_1^{n+}] + \dots + [\text{Me}(\text{L}_1)_x^{n+}] + [\text{MeL}_2^{n+}] + \dots + [\text{Me}(\text{L}_2)_y^{n+}] + [\text{MeL}_3\text{L}_4^{n+}] + \dots + [\text{Me}(\text{L}_3\text{L}_4)_z^{n+}] + \dots, \quad (4.5)$$

где x , y , z – максимальное количество лигандов типа L_1 , L_2 , L_3 соответственно, связываемое ионом металла.

Используя определение константы нестойкости в случае обратимых реакций, запишем для одного из комплексов металла соотношение концентраций металла $[Me^{n+}]$ и лигандов к концентрации комплекса в растворе:

$$k_{\text{н}} = \frac{[Me^{n+}] \cdot [L_3] \cdot [L_4]}{[MeL_3L_4^{n+}]}, \quad (4.6)$$

где $k_{\text{н}}$ – константа нестойкости различных комплексных форм металла, справочная величина; L_3, L_4 – концентрации свободных лигандов.

Отсюда выражаем концентрацию комплексного иона металла в растворе:

$$[MeL_3L_4^{n+}] = \frac{[Me^{n+}] \cdot [L_3] \cdot [L_4]}{k_{\text{н}}}. \quad (4.7)$$

Таким образом, подставляя уравнение (4.7) в общее уравнение суммарной концентрации металла в растворе (4.5), получим

$$\begin{aligned} C_{\text{Me}} = & [Me^{n+}] + \frac{[Me^{n+}] \cdot [L_1]}{k_{\text{н}}(L_1)_1} + \dots + \frac{[Me^{n+}] \cdot [L_1]^x}{k_{\text{н}}(L_1)_{1,2\dots x}} + \\ & + \frac{[Me^{n+}] \cdot [L_2]}{k_{\text{н}}(L_2)_1} + \dots + \frac{[Me^{n+}] \cdot [L_2]^y}{k_{\text{н}}(L_2)_{1,2\dots y}} + \\ & + \frac{[Me^{n+}] \cdot [L_3] \cdot [L_4]}{k_{\text{н}}(L_3)_1 \cdot k_{\text{н}}(L_4)_1} + \dots + \frac{[Me^{n+}] \cdot [L_3]^z \cdot [L_4]^z}{k_{\text{н}}(L_3)_{1,2\dots z} \cdot k_{\text{н}}(L_4)_{1,2\dots z}} + \dots \end{aligned} \quad (4.8)$$

Еще раз обратимся к уравнению (4.4) для нахождения долевой концентрации незакомплексованных ионов металла в растворе:

$$\alpha_{Me^{n+}} = \frac{[Me^{n+}]}{C_{\text{Me}}}. \quad (4.9)$$

Определение $\alpha_{Me^{n+}}$ осуществляется на основе расчета ионных равновесий в конкретной системе, содержащей те или иные лиганды, с использованием констант нестойкости (констант образования) комплексных ионов и характеризует долю активных незакомп-

лексованных ионов металла, способных вступать в химическую реакцию с X^{2-} -ионами.

Подстановка в уравнение (4.9) выражения суммарной (общей) концентрации металла в растворе (4.8) дает равенство, характеризующее $\alpha_{Me^{n+}}$:

$$\begin{aligned}\alpha_{Me^{n+}} &= \frac{[Me^{n+}]}{[Me^{n+}] \cdot \left(1 + \frac{[L_1]}{k_H(L_1)_1} + \dots + \frac{[L_1]^x}{k_H(L_1)_{1,2,\dots,x}}\right)} = \\ &= \frac{1}{1 + \frac{[L_1]}{k_H(L_1)_1} + \dots + \frac{[L_1]^x}{k_H(L_1)_{1,2,\dots,x}}}.\end{aligned}\quad (4.10)$$

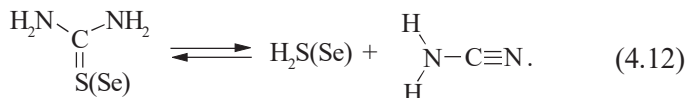
В общем виде уравнение (4.10) можно представить следующим образом:

$$\alpha_{Me^{n+}} = \frac{1}{1 + \frac{[L]}{k_{H_1}} + \frac{[L]^2}{k_{H_2}} + \dots + \frac{[L]^x}{k_{H_{1,2,\dots,x}}}}.\quad (4.11)$$

Использование различных по силе лигандов и изменение их концентрации позволяет регулировать количество незакомплексованных ионов металла в растворе.

Вернемся к уравнению (4.3), в котором использовалось равенство произведения растворимости халькогенида металла произведению концентрации свободных ионов металла $[Me^{n+}]$ и халькогенид-ионов $[X^{2-}]$. Первый множитель ($[Me^{n+}]$) был рассмотрен выше, поэтому сейчас более подробно остановимся на втором ($[X^{2-}]$).

Источником халькогенид-ионов в процессе осаждения пленок выступает тио- или селенокарбамид, при этом продуктами превращения на первом этапе будут серо-, селеноводород и цианамид:



Обратимый характер этой реакции применительно к разложению тиокарбамида был установлен И. Т. Романовым и Г. А. Китаевым. Константа равновесия процесса (K_c) может быть определена как

$$K_c = \frac{[H_2X]_p [H_2CN_2]_p}{[XГ]_p}, \quad (4.13)$$

где $[H_2X]_p$, $[H_2CN_2]_p$, $[XГ]_p$ – равновесные концентрации серо-, селеноводородной кислоты, цианамид и халькогенизатора (тио-, селенокарбамида) соответственно.

Оба продукта реакции (как серо-, селеноводородная кислота, так и цианамид) являются слабыми электролитами, т. е. в разбавленных растворах практически полностью диссоциируют на ионы. С учетом этого константы ионизации серо-, селеноводородной кислоты и цианамид можно представить соответственно в следующем виде:

$$k_{HX^-}^1 = \frac{[H_3O^+] \cdot [HX^-]}{[H_2X]}, \quad k_{H_2X}^{1,2} = \frac{[H_3O^+] \cdot [X^{2-}]}{[H_2X]}, \quad (4.14)$$

$$k_{HCN_2^-}^1 = \frac{[H_3O^+] \cdot [HCN_2^-]}{[H_2CN_2]}, \quad k_{H_2CN_2}^{1,2} = \frac{[H_3O^+] \cdot [CN_2^{2-}]}{[H_2CN_2]}, \quad (4.15)$$

где $k_{HX^-}^1$, $k_{HCN_2^-}^1$ – константы ионизации серо-, селеноводородной кислоты и цианамид по первой ступени соответственно; $k_{H_2X}^{1,2}$, $k_{H_2CN_2}^{1,2}$ – константы ионизации серо-, селеноводородной кислоты и цианамид соответственно; $[H_3O^+]$ – концентрация ионов гидроксония, равна $1 \cdot 10^{-pH}$.

Из уравнений (4.14) и (4.15) видно, что халькогенид и цианамид-ионы лишь частично находятся в свободном (незакомплексованном) виде, поэтому суммарные аналитические концентрации халькогеноводорода (C_X) и цианамид ($C_{ц}$) в водном растворе тио-, селенокарбамида равны

$$C_X = [H_2X] + [HX^-] + [X^{2-}], \quad (4.16)$$

$$C_{ц} = [H_2CN_2] + [HCN_2^-] + [CN_2^{2-}]. \quad (4.17)$$

Определение долевых концентраций различных форм серо-, селеноводорода и цианамидов возможно как

$$\alpha_{\text{H}_2\text{X}} = \frac{[\text{H}_2\text{X}]}{C_{\text{X}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\beta_{\text{X}}}, \quad (4.18)$$

$$\alpha_{\text{HX}^-} = \frac{[\text{HX}^-]}{C_{\text{X}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HX}^-}^1}{\beta_{\text{X}}}, \quad (4.19)$$

$$\alpha_{\text{X}^{2-}} = \frac{[\text{X}^{2-}]}{C_{\text{X}}} = \frac{k_{\text{H}_2\text{X}}^{1,2}}{\beta_{\text{X}}}, \quad (4.20)$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{CN}_2} = \frac{[\text{H}_2\text{CN}_2]}{C_{\text{II}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\beta_{\text{II}}}, \quad (4.21)$$

$$\alpha_{\text{HCN}_2^-} = \frac{[\text{HCN}_2^-]}{C_{\text{II}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HCN}_2^-}^1}{\beta_{\text{II}}}, \quad (4.22)$$

$$\alpha_{\text{CN}_2^{2-}} = \frac{[\text{CN}_2^{2-}]}{C_{\text{II}}} = \frac{k_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2}}{\beta_{\text{II}}}. \quad (4.23)$$

Отметим, что уравнения (4.20) и (4.23) характеризуют долевые концентрации полностью диссоциированных форм серо-, селеноводорода ($\alpha_{\text{X}^{2-}}$) и цианамидов ($\alpha_{\text{CN}_2^{2-}}$) соответственно.

Из приведенных уравнений следует, что сумма долевых концентраций различных ступеней диссоциации халькогенводорода и цианамидов равна единице:

$$\alpha_{\text{H}_2\text{X}} + \alpha_{\text{HX}^-} + \alpha_{\text{X}^{2-}} = 1, \quad (4.24)$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{CN}_2} + \alpha_{\text{HCN}_2^-} + \alpha_{\text{CN}_2^{2-}} = 1. \quad (4.25)$$

Показатели, связывающие ступенчатые константы ионизации H_2X (β_{X}) или H_2CN_2 (β_{II}) и pH, можно вычислить по соответствующим формулам:

$$\beta_{\text{X}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HX}^-}^1 + k_{\text{H}_2\text{X}}^{1,2}, \quad (4.26)$$

$$\beta_{\text{II}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HCN}_2^-}^1 + k_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2}. \quad (4.27)$$

Учитывая, что при разложении тио-, селенокарбамида на серо-, селеноводород и цианамид продукты образуются в эквимольных количествах, выполняется следующее равенство:

$$C_X = C_{\text{ц}} = C_0. \quad (4.28)$$

Оба продукта реакции, являясь двухосновными кислотами, в водном растворе способны к диссоциации. Принимая это во внимание, подставим в уравнение (4.13) выражения (4.18) и (4.21), а также учтем (4.28) и представим константу равновесия процесса разложения халькогенизатора в виде

$$K_C = \frac{[H_2X]_p \cdot [H_2CN_2]_p}{[X\Gamma]_p} = \frac{C_X \cdot \alpha_{H_2X} \cdot C_{\text{ц}} \cdot \alpha_{H_2CN_2}}{[X\Gamma]_p} = \frac{C_0^2 \cdot [H_3O^+]^4}{[X\Gamma]_p \cdot \beta_X \cdot \beta_{\text{ц}}}. \quad (4.29)$$

Из выражения (4.29) запишем

$$C_0 = \frac{\sqrt{K_C \cdot [X\Gamma]_p \cdot \beta_X \cdot \beta_{\text{ц}}}}{[H_3O^+]^2}. \quad (4.30)$$

Отсюда можно определить аналитические концентрации халькогенид- и цианамид-ионов с учетом (4.28):

$$[X^{2-}]_p = \alpha_{X^{2-}} \cdot C_X = \frac{k_{H_2X}^{1,2}}{\beta_X} \cdot \frac{\sqrt{K_C \cdot [X\Gamma]_p \cdot \beta_X \cdot \beta_{\text{ц}}}}{[H_3O^+]^2} = \frac{k_{H_2X}^{1,2}}{[H_3O^+]^2} \cdot \sqrt{K_C \cdot [X\Gamma]_p \cdot \frac{\beta_{\text{ц}}}{\beta_X}}, \quad (4.31)$$

$$[CN_2^{2-}]_p = \alpha_{CN_2^{2-}} \cdot C_{\text{ц}} = \frac{k_{H_2CN_2}^{1,2}}{\beta_{\text{ц}}} \cdot \frac{\sqrt{K_C \cdot [X\Gamma]_p \cdot \beta_X \cdot \beta_{\text{ц}}}}{[H_3O^+]^2} = \frac{k_{H_2CN_2}^{1,2}}{[H_3O^+]^2} \cdot \sqrt{K_C \cdot [X\Gamma]_p \cdot \frac{\beta_X}{\beta_{\text{ц}}}}. \quad (4.32)$$

Из выражения (4.31) видно, что концентрация халькоген-иона X^{2-} (S^{2-} (Se^{2-})-ионов) в растворе пропорциональна концентрации халькогенизатора в степени 0.5 и существенно зависит от щелочности среды.

Введение соли металла в реакционную смесь приводит к смещению реакции разложения халькогенизатора в сторону образования труднорастворимого сульфида или селенида.

Подстановка в уравнение (4.3) $[Me^{n+}]_н$ из (4.4) и $[X^{2-}]_н$ из (4.31) дает выражение, характеризующее условия начала процесса образования твердой фазы халькогенида металла:

$$\begin{aligned} \Pi P_{Me_m X_n} &= [Me^{n+}]_н^m [X^{m-}]_н^n = \\ &= \alpha_{Me^{n+}}^m \cdot C_{Me}^m \cdot \left(\frac{k_{H_2X}^{1,2}}{[H_3O^+]^2} \cdot \sqrt{K_C \cdot [XГ]_н \cdot \frac{\beta_{ц}}{\beta_x}} \right)^n \end{aligned} \quad (4.33)$$

При этом величина C_{Me} принимает значение той минимальной концентрации металла в растворе $C_н$, при которой возможно образование халькогенида металла. Уравнение (4.33) удобно представить в логарифмической форме:

$$\begin{aligned} \lg \Pi P_{Me_m X_n} &= m \lg \alpha_{Me^{n+}} - m \lg C_н - n \lg k_{H_2X}^{1,2} + \\ &+ 2n \lg [H_3O^+] - 0,5n (\lg K_C - \lg [XГ]_н - \lg \beta_{ц} + \lg \beta_x). \end{aligned} \quad (4.34)$$

Решив уравнение (4.34) относительно начальной концентрации металла ($C_н$), получим окончательный вид уравнения для расчета условий образования твердой фазы халькогенида металла:

$$\begin{aligned} pC_н &= \frac{1}{m} p\Pi P_{Me_m X_n} - p\alpha_{Me^{n+}} - \frac{n}{m} \times \\ &\times (pk_{H_2X}^{1,2} - 2pH_н + \frac{1}{2} pK_C + \frac{1}{2} p[XГ]_н + \frac{1}{2} p\frac{\beta_{ц}}{\beta_x}), \end{aligned} \quad (4.35)$$

где p – отрицательный десятичный логарифм.

Для одно-, двух- и трехвалентных металлов логарифмическое выражение (4.35) дает уравнения

$$pC_{\text{н}} = \frac{1}{2} p\text{ПР}_{\text{Me}_2\text{X}} - p\alpha_{\text{Me}^+} - \\ - \frac{1}{2} (pk_{\text{H}_2\text{X}}^{1,2} - 2p\text{H}_{\text{н}} + \frac{1}{2} pK_{\text{C}} + \frac{1}{2} p[\text{XГ}]_{\text{н}} + \frac{1}{2} p\frac{\beta_{\text{н}}}{\beta_{\text{X}}}), \quad (4.36)$$

$$pC_{\text{н}} = p\text{ПР}_{\text{MeX}} - p\alpha_{\text{Me}^{2+}} - \\ - (pk_{\text{H}_2\text{X}}^{1,2} - 2p\text{H}_{\text{н}} + \frac{1}{2} pK_{\text{C}} + \frac{1}{2} p[\text{XГ}]_{\text{н}} + \frac{1}{2} p\frac{\beta_{\text{н}}}{\beta_{\text{X}}}), \quad (4.37)$$

$$pC_{\text{н}} = \frac{1}{2} p\text{ПР}_{\text{Me}_2\text{X}_3} - p\alpha_{\text{Me}^{3+}} - \\ - \frac{3}{2} (pk_{\text{H}_2\text{X}}^{1,2} - 2p\text{H}_{\text{н}} + \frac{1}{2} pK_{\text{C}} + \frac{1}{2} p[\text{XГ}]_{\text{н}} + \frac{1}{2} p\frac{\beta_{\text{н}}}{\beta_{\text{X}}}). \quad (4.38)$$

Анализ выражений (4.36)–(4.38) показывает, что условия образования конкретного сульфида или селенида металла определяются величиной и соотношением четырех основных факторов процесса: рН среды, концентрацией халькогенизатора, начальной концентрацией соли металла и устойчивостью его комплексов с лигандами. Учитывая небольшой порядок величины и малый диапазон изменения в реальных системах концентрации халькогенизатора и соли металла (не более трех порядков: 0.001–1.0 моль/л), наибольшее влияние на процесс оказывают щелочность среды и природа лиганда. Значительное повышение рН раствора, а также введение ряда сильных лигандов вообще может исключить формирование твердой фазы сульфида (селенида) металла из-за образования прочных комплексных соединений.

Из-за низкой растворимости большинства цианамидов и гидроксидов металлов, а также высокого уровня пересыщения по ним, создающегося в некоторых реакционных смесях, и в связи с возможным влиянием на ход процесса возникает необходимость в прогнозировании условий их образования.

Граничные условия образования цианамид металла определяются равенствами

$$\text{ПР}_{\text{Me}_m(\text{CN}_2)_n} = [\text{Me}^{n+}]_n^m [\text{CN}_2^{2-}]_n^n. \quad (4.39)$$

Уравнение для расчета условий образования цианамид металла выводим по аналогии с уравнением для расчета условий образования твердой фазы халькогенида металла. Таким образом, выражение в логарифмическом виде, решенное относительно C_{H} , запишется в следующем виде:

$$pC_{\text{H}} = \frac{1}{m} p\text{ПР}_{\text{Me}_m(\text{CN}_2)_n} - p\alpha_{\text{Me}^{n+}} - \\ - \frac{n}{m} \cdot (pk_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2} - 2p\text{H}_{\text{H}} + \frac{1}{2} pK_C + \frac{1}{2} p[\text{XГ}]_{\text{H}} + \frac{1}{2} p \frac{\beta_{\text{X}}}{\beta_{\text{ц}}}). \quad (4.40)$$

Для одно-, двух- и трехвалентных металлов логарифмическое выражение (4.40) будет иметь вид соответственно

$$pC_{\text{H}} = \frac{1}{2} p\text{ПР}_{\text{Me}_2\text{CN}_2} - p\alpha_{\text{Me}^{2+}} - \\ - \frac{1}{2} (pk_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2} - 2p\text{H}_{\text{H}} + \frac{1}{2} pK_C + \frac{1}{2} p[\text{XГ}]_{\text{H}} + \frac{1}{2} p \frac{\beta_{\text{X}}}{\beta_{\text{ц}}}), \quad (4.41)$$

$$pC_{\text{H}} = p\text{ПР}_{\text{MeCN}_2} - p\alpha_{\text{Me}^{2+}} - \\ - (pk_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2} - 2p\text{H}_{\text{H}} + \frac{1}{2} pK_C + \frac{1}{2} p[\text{XГ}]_{\text{H}} + \frac{1}{2} p \frac{\beta_{\text{X}}}{\beta_{\text{ц}}}), \quad (4.42)$$

$$pC_{\text{H}} = \frac{1}{2} p\text{ПР}_{\text{Me}_2(\text{CN}_2)_3} - p\alpha_{\text{Me}^{3+}} - \\ - \frac{3}{2} (pk_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2} - 2p\text{H}_{\text{H}} + \frac{1}{2} pK_C + \frac{1}{2} p[\text{XГ}]_{\text{H}} + \frac{1}{2} p \frac{\beta_{\text{X}}}{\beta_{\text{ц}}}). \quad (4.43)$$

Для гидроксидной фазы в качестве критерия ее образования в разбавленных растворах без учета создания необходимого пере-
сыщения также выполняется следующее равенство:

$$\text{ПР}_{\text{Me}(\text{OH})_n} = \text{ПИ}_{\text{Me}(\text{OH})_n} = [\text{Me}^{n+}]_{\text{H}} [\text{OH}^-]_{\text{H}}^n, \quad (4.44)$$

где $[\text{OH}^-]_{\text{H}}$ – концентрация гидроксид-ионов.

Выразим концентрацию гидроксид-ионов через константу авто-
протолиза воды K_w :

$$[\text{OH}^-]_{\text{H}} = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}. \quad (4.45)$$

Уравнение (4.44) после подстановки в него выражений (4.4) и (4.45) примет вид:

$$\text{ПР}_{\text{Me}(\text{OH})_n} = \alpha_{\text{Me}^{n+}} \cdot C_{\text{Me}} \cdot \left(\frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^n. \quad (4.46)$$

Уравнение (4.46) в логарифмическом виде, решенное относи-
тельно C_{H} , запишется следующим образом:

$$pC_{\text{H}} = p\text{ПР}_{\text{Me}(\text{OH})_n} - p\alpha_{\text{Me}^{n+}} - npK_w + npH_{\text{H}}. \quad (4.47)$$

Также в качестве примера логарифмическое выражение (4.47) для одно-, двух- и трехвалентных металлов соответственно пред-
ставлено ниже:

$$pC_{\text{H}} = p\text{ПР}_{\text{MeOH}} - p\alpha_{\text{Me}^+} - pK_w + pH_{\text{H}}, \quad (4.48)$$

$$pC_{\text{H}} = p\text{ПР}_{\text{Me}(\text{OH})_2} - p\alpha_{\text{Me}^{2+}} - 2pK_w + 2pH_{\text{H}}, \quad (4.49)$$

$$pC_{\text{H}} = p\text{ПР}_{\text{Me}(\text{OH})_3} - p\alpha_{\text{Me}^{3+}} - 3pK_w + 3pH_{\text{H}}. \quad (4.50)$$

Уравнения (4.35), (4.40) и (4.47) достаточно полно описывают сложные гетерогенные процессы образования твердых фаз халько-
генида и цианамида металла с использованием тио-, селенокарба-
мида, а также гидроксида металла. Определение pC_{H} по получен-
ным уравнениям проводится с использованием термодинамических
констант (K_w , K_C , $k_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2}$, $k_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2}$, $k_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2}$, $\text{ПР}_{\text{Me}_m\text{X}_n}$, $\text{ПР}_{\text{Me}(\text{OH})_n}$, $\text{ПР}_{\text{Me}_m(\text{CN}_2)_n}$)

либо величин, зависящих от них ($\alpha_{\text{Me}^{n+}}, \beta_X, \beta_{\text{ц}}$). Поскольку значения большинства приведенных констант являются справочными, то, задаваясь концентрациями тио-, селенокарбамида, значениями pH, видом и содержанием в растворе лигандов, несложно провести расчет, представив его графически в координатах $pC_{\text{н}} = f(\text{pH})$. Важно, что выведенные уравнения (4.40) и (4.47) оценивают возможность формирования также побочных продуктов – цианамидов и гидроксидов металлов соответственно, оказывающих значительное влияние как на механизм зарождения халькогенидной фазы, так и на ее структуру и электрофизические свойства.

*Пример расчета граничных условий образования
сульфида кадмия
при осаждении тиокарбамидом*

Заметим, что определение граничных условий образования для селенидов металлов, осажденных селенокарбамидом, будет осуществляться аналогичным образом.

Осаждение сульфида кадмия проводилось из системы «хлорид кадмия – гидроксид аммония – тиокарбамид» при исходных концентрациях $[\text{CdCl}_2] = 0.04$ моль/л; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 2$ моль/л; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0.4$ моль/л.

Образующиеся комплексные соединения в используемой реакционной смеси приведены в табл. 4.1.

Проведем расчет $\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$ – долевой концентрации незакомплексованных ионов Cd^{2+} , способных вступить в химическую реакцию с S^{2-} -ионами.

Для этого используем выражение (4.11):

$$\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{L}]}{k_{\text{H}_1}} + \frac{[\text{L}]^2}{k_{\text{H}_2}} + \dots + \frac{[\text{L}]^x}{k_{\text{H}_{1,2,\dots,x}}}}.$$

Для заданной системы выражение принимает вид

$$\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{k_{\text{H}_1}} + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^2}{k_{\text{H}_2}} + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^3}{k_{\text{H}_3}} + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^4}{k_{\text{H}_4}} + \frac{1}{\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^5}{k_{\text{H}_5}} + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^6}{k_{\text{H}_6}} + \frac{1}{\frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{H}_7}} + \frac{K_w^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot k_{\text{H}_8}} + \frac{K_w^3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 \cdot k_{\text{H}_9}} + \frac{K_w^4}{[\text{H}_3\text{O}^+]^4 \cdot k_{\text{H}_{10}}}}},$$

где K_w – константа автопротолиза воды, равна $1 \cdot 10^{-14}$; $[\text{H}_3\text{O}^+]$ – концентрация ионов гидроксония, равна $1 \cdot 10^{-\text{pH}}$.

Для нашей системы при $\text{pH} = 8$ выражение примет вид

$$\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{1}{1 + \frac{2}{3,09 \cdot 10^{-3}} + \frac{2^2}{3,39 \cdot 10^{-5}} + \frac{2^3}{1,70 \cdot 10^{-6}} + \frac{2^4}{2,75 \cdot 10^{-7}} + \frac{1}{\frac{2^5}{5,50 \cdot 10^{-7}} + \frac{2^6}{2,75 \cdot 10^{-5}} + \frac{10^{-14}}{10^{-8} \cdot 6,76 \cdot 10^{-5}} + \frac{(10^{-14})^2}{(10^{-8})^2 \cdot 4,68 \cdot 10^{-9}} + \frac{1}{\frac{(10^{-14})^3}{(10^{-8})^3 \cdot 9,55 \cdot 10^{-10}} + \frac{(10^{-14})^4}{(10^{-8})^4 \cdot 2,24 \cdot 10^{-9}}}} = 8,10 \cdot 10^{-9}.$$

Однако для последующих расчетов нам необходимо вычислить отрицательный логарифм долевой концентрации незакомплексованных ионов кадмия. Для этого используем выражение

$$\text{p}\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = -\lg(\alpha_{\text{Cd}^{2+}}).$$

Таким образом, для $\text{pH} = 8$ значение $\text{p}\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$ будет равно

$$\text{p}\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = -\lg(8,10 \cdot 10^{-9}) = 8,09.$$

Т а б л и ц а 4.1

**Исходные данные для расчета условий
гидрохимического осаждения CdS , Cd(OH)_2 , CdCN_2
при осаждении тиокарбамидом**

Соединение (комплексный ион)	pПР	pK_n	k_n
CdNH_3^{2+}	—	2.51	$k_{n_1} = 3.09 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cd(NH}_3)_2^{2+}$	—	4.47	$k_{n_2} = 3.39 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cd(NH}_3)_3^{2+}$	—	5.77	$k_{n_3} = 1.70 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cd(NH}_3)_4^{2+}$	—	6.56	$k_{n_4} = 2.75 \cdot 10^{-7}$
$\text{Cd(NH}_3)_5^{2+}$	—	6.26	$k_{n_5} = 5.50 \cdot 10^{-7}$
$\text{Cd(NH}_3)_6^{2+}$	—	4.56	$k_{n_6} = 2.75 \cdot 10^{-5}$
CdOH^+	—	3.92	$k_{n_7} = 6.76 \cdot 10^{-5}$
Cd(OH)_2	13.66	7.65	$k_{n_8} = 4.68 \cdot 10^{-9}$
Cd(OH)_3^-	—	8.70	$k_{n_9} = 9.55 \cdot 10^{-10}$
Cd(OH)_4^{2-}	—	8.65	$k_{n_{10}} = 2.24 \cdot 10^{-9}$
CdS	27.8	—	—
CdCN_2	14.10	—	—

Показатели, связывающие ступенчатые константы ионизации H_2S (β_s) или H_2CN_2 ($\beta_{\text{ц}}$) и pH, можно вычислить по формулам (4.26) и (4.27) соответственно:

$$\beta_s = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HS}^-}^1 + k_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2},$$

$$\beta_{\text{ц}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HCN}_2^-}^1 + k_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2}.$$

Ниже приведен пример расчета показателей β_s и $\beta_{\text{ц}}$ для pH = 8, при этом использовались следующие константы ионизации: $k_{\text{HS}^-}^1 = 1.0 \cdot 10^{-7}$; $k_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} = 1.32 \cdot 10^{-20}$; $k_{\text{HCN}_2^-}^1 = 4.7 \cdot 10^{-11}$; $k_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2} = 3.02 \cdot 10^{-22}$.

$$\beta_s = [10^{-8}]^2 + [10^{-8}] \cdot 1.0 \cdot 10^{-7} + 1.32 \cdot 10^{-20} = 1.1 \cdot 10^{-15},$$

$$p\beta_s = -\lg(\beta_s) = -\lg(1.1 \cdot 10^{-15}) = 14.96.$$

Показатель, связывающий ступенчатую константу ионизации H_2CN_2 ($\beta_{\text{ц}}$) и pH, будет равен

$$\beta_{\text{ц}} = [10^{-8}]^2 + [10^{-8}] \cdot 4.7 \cdot 10^{-11} + 3.02 \cdot 10^{-22} = 1.0 \cdot 10^{-16},$$

$$p\beta_{\text{ц}} = -\lg(\beta_{\text{ц}}) = -\lg(1.0 \cdot 10^{-16}) = 16.00.$$

Для определения граничных условий образования сульфида и цианамид кадмия потребуется вычислить соотношения $p\beta_{\text{ц}}/p\beta_s$ и $p\beta_s/p\beta_{\text{ц}}$ для pH = 8 соответственно:

$$p\beta_{\text{ц}}/p\beta_s = p\beta_{\text{ц}} - p\beta_s = 16.00 - 14.96 = 1.04.$$

Очевидно, что соотношение $p\beta_s/p\beta_{\text{ц}}$ будет равно 1.04.

Полученные результаты заносим в табл. 4.2.

Т а б л и ц а 4.2

**Результаты расчета долевых концентраций
незакомплексованных ионов кадмия и показателей β_s и $\beta_{\text{ц}}$**

pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$	$p\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$	β_s	$p\beta_s$	$\beta_{\text{ц}}$	$p\beta_{\text{ц}}$	$p\beta_{\text{ц}}/p\beta_s$
8	$1.0 \cdot 10^{-8}$	$8.10 \cdot 10^{-9}$	8.09	$1.1 \cdot 10^{-15}$	14.96	$1.0 \cdot 10^{-16}$	16.00	1.04

Для расчета граничных условий образования сульфида кадмия используем уравнение (4.37):

$$pC_{\text{н}} = p\text{ПР}_{\text{Cds}} - p\alpha_{\text{Cd}^{2+}} - \left(pk_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} - 2p\text{H}_{\text{н}} + \frac{1}{2}pK_{\text{C}} + \frac{1}{2}p[\text{XГ}]_{\text{н}} + \frac{1}{2}p\frac{\beta_{\text{ц}}}{\beta_s} \right).$$

Для системы «хлорид кадмия – гидроксид аммония – тиокарбамид» помимо найденных величин использовались справочные величины: константа разложения тиокарбамида $pK_{\text{C}} = 22.48$ и константа ионизации сероводорода $pk_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} = 19.88$. Таким образом, при pH = 8 значение $pC_{\text{н}}$ равно

$$pC_{\text{н}} = 27.8 - 8.09 - (19.88 - 2 \cdot 8 + 0,5 \cdot 22.48 - 0,5 \cdot p[0.4] + 0,5 \cdot 1.04) = 3.87.$$

Граничные условия образования цианамид кадмия определяем по уравнению (4.42):

$$pC_{\text{н}} = p\Pi_{\text{CdCN}_2} - p\alpha_{\text{Cd}^{2+}} - \left(pk_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2} - 2p\text{H}_{\text{н}} + \frac{1}{2}pK_C + \frac{1}{2}p[\text{XГ}]_{\text{н}} + \frac{1}{2}p\frac{\beta_s}{\beta_{\text{ц}}} \right).$$

Для заданной системы при $\text{pH} = 8$ значение $pC_{\text{н}}$ для цианамид кадмия равно

$$pC_{\text{н}} = 14.10 - 8.09 - (21.52 - 2 \cdot 8 + 0,5 \cdot 22.48 - 0,5 \cdot p[0.4] + 0,5 \cdot (-1.04)) = -10,43.$$

Для гидроксидной фазы граничные условия образования можно определить по выражению (4.49):

$$pC_{\text{н}} = p\Pi_{\text{Cd(OH)}_2} - p\alpha_{\text{Cd}^{2+}} - 2pK_w + 2p\text{H}_{\text{н}}.$$

Напомним, что отрицательный логарифм константы автопротолиза воды равен 14. При $\text{pH} = 8$ значение $pC_{\text{н}}$ для гидроксида кадмия равно

$$pC_{\text{н}} = 13.66 - 8.09 - 2 \cdot 14 + 2 \cdot 8 = -6.43.$$

Найденные значения для граничных условий образования сульфида, цианамид и гидроксида кадмия заносим в табл. 4.3.

Т а б л и ц а 4.3

Результаты расчета $pC_{\text{н}}$

pH	$pC_{\text{н}}(\text{CdS})$	$pC_{\text{н}}(\text{CdCN}_2)$	$pC_{\text{н}}(\text{Cd(OH)}_2)$
8	3.87	-10.43	-6.43

Результат расчета ионных равновесий в интервале $\text{pH} = 0-14$ в реакционной смеси представлен на рис. 4.1 графической зависимостью $pC_{\text{н}} = f(\text{pH})$, характеризующей граничные условия образования CdS , CdCN_2 и Cd(OH)_2 .

Найденные по уравнениям (4.37), (4.42) и (4.49) граничные условия образования сульфида, цианамид и гидроксида кадмия позво-

ляют найти область их формирования, разумеется, в соответствии с принятой гипотезой об обратимом разложении тиокарбамида на сероводород и цианамид. Как видно из рис. 4.1, введение в реакционную систему гидроксида аммония и халькогенизатора в количестве 2 и 0.4 моль/л соответственно способствует образованию сульфида кадмия при pH больше 6. Образование $\text{Cd}(\text{OH})_2$ возможно при $\text{pH} = 11,3\text{--}14,0$. Следует отметить, что гидроксидная фаза ответственна при химическом осаждении пленок за их адгезию к подложке. Также при заданных условиях возможно образование цианамида кадмия при $\text{pH} > 13$.

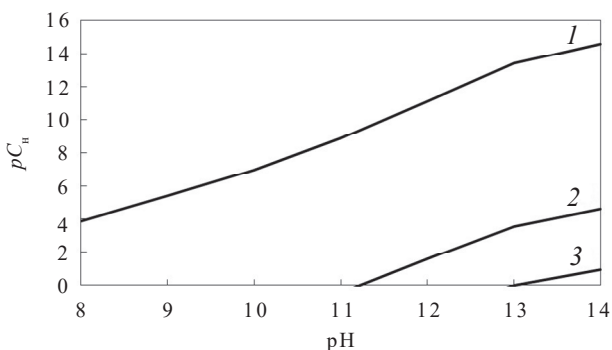


Рис. 4.1. Граничные условия образования твердых фаз CdS (1), $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (2) и CdCN_2 (3) в системе $\text{CdCl}_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ при 298 К.

Расчет выполнен для реакционной смеси, содержащей $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0,4$ моль/л и $[\text{NH}_4\text{OH}] = 2$ моль/л

4.3. Расчет граничных условий образования сульфида и гидроксида металла при осаждении тиацетамидом

Тиацетамид, как и тио-, селенокарбамид, относится к классу тиамидов. Он широко и с успехом используется в аналитической практике для выделения и разделения многих элементов в виде сульфидов. Выбор тиацетамида в качестве халькогенизатора для получения пленок сульфидов металлов обусловлен его подвержен-

ностью гидролизу в водных растворах с образованием сероводорода, что дало возможность применения тиаоацетамида в качестве заменителя газообразного сероводорода.

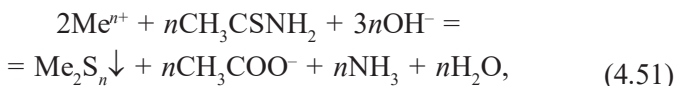
Взаимодействие тиаоацетамида с ионами металлов осуществляется согласно двум типам реакций:

– реакции взаимодействия ионов металла с сероводородом, выделившимся в результате гидролиза тиаоацетамида;

– прямой реакции непосредственного взаимодействия ионов металла и тиаоацетамида с образованием сульфидов металлов.

Использование в качестве халькогенизатора тиаоацетамида позволяет получать с достаточной скоростью тонкие пленки сульфидов металлов в широком интервале pH и при различных температурах. Тем самым появляется возможность регулирования структуры, состава, введения необходимых примесей в ходе осаждения сульфида и, следовательно, получения материалов с требуемыми электрофизическими свойствами. Также стоит отметить, что тиаоацетамид обладает уникальным свойством образовывать при осаждении сульфидов металлов тонкие пленки, менее загрязненные посторонними ионами, чем при осаждении газообразным сероводородом.

Осаждение сульфидов металлов из растворов, содержащих тиаоацетамид, можно представить в виде следующей химической реакции:



где CH_3CSNH_2 – халькогенизатор (тиаоацетамид); Me_2X_n – труднорастворимый сульфид металла; CH_3COO^- – ацетат-ион; NH_3 – аммиак.

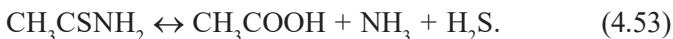
Последующие расчеты выполнены по аналогии с предыдущими, в которых осаждение халькогенидов металлов осуществлялось из растворов, содержащих тиао-, селенокарбамид.

В качестве критерия образования сульфида металла в разбавленных растворах без учета создания необходимого пересыщения в первом приближении справедливо равенство его произведения растворимости произведению концентрации свободных ионов металлов Me^{n+} и сульфид-ионов S^{2-} :

$$\text{ПР}_{\text{Me}_n\text{S}_n} = [\text{Me}^{n+}]_n^m [\text{S}^{2-}]_n^n = [\text{Me}^{n+}]_p^m [\text{S}^{2-}]_p^n. \quad (4.52)$$

Напомним, что концентрация незакомплексованных (свободных) ионов металла $[Me^{n+}]$ может быть найдена из выражения (4.4) как произведение долевой концентрации незакомплексованных ионов металла $\alpha_{Me^{n+}}$ и суммарной (общей) концентрации металла в растворе C_{Me} . При этом $\alpha_{Me^{n+}}$ легко определяется по формуле (4.11) с использованием справочной величины – константы нестойкости различных комплексных форм металла k_n и заданной концентрации свободных лигандов $[L]$.

Для получения сульфидов металлов источником сульфид-ионов будет выступать тиацетамид, который претерпевает следующие превращения:



Для удобства будем использовать следующие сокращения: HAc – уксусная кислота CH_3COOH ; Ac^- – ацетат-ион CH_3COO^- ; TAA – тиацетамид CH_3CSNH_2 .

С учетом принятых сокращений константа равновесия процесса (K_c) равна

$$K_c = \frac{[HAc]_p \cdot [NH_3]_p \cdot [H_2S]_p}{[TAA]_p}. \quad (4.54)$$

Сероводородная и уксусная кислоты являются слабыми электролитами. С учетом этого константы ионизации указанных соединений можно представить в следующем виде, соответственно

$$k_{HS^-}^1 = \frac{[H_3O^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]}; \quad k_{H_2S}^{1,2} = \frac{[H_3O^+] \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]}, \quad (4.55)$$

$$k_{HAc}^1 = \frac{[H_3O^+] \cdot [Ac^-]}{[HAc]}. \quad (4.56)$$

Напомним, что аммиак как слабое основание также подвержен диссоциации, вследствие чего его константа ионизации будет равна

$$k_{NH_3}^1 = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]}, \quad (4.57)$$

где $[NH_4^+]$ – концентрация ионов аммония.

Учитывая, что при разложении тиацетамида на сероводород, уксусную кислоту и аммиак продукты образуются в эквимольных количествах, выполняется следующее равенство:

$$C_S = C_{\text{HAc}} = C_{\text{NH}_3} = C_0, \quad (4.58)$$

где C_S – суммарная аналитическая концентрация сероводорода;
 C_{HAc} – суммарная аналитическая концентрация уксусной кислоты;
 C_{NH_3} – суммарная аналитическая концентрация аммиака.

Очевидно, что эти концентрации равны:

$$C_S = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}], \quad (4.59)$$

$$C_{\text{HAc}} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{Ac}^-], \quad (4.60)$$

$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]. \quad (4.61)$$

Долевые концентрации различных форм сероводорода, уксусной кислоты и аммиака определяются из следующих выражений:

$$\alpha_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{C_S} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\beta_S}, \quad (4.62)$$

$$\alpha_{\text{HS}^-} = \frac{[\text{HS}^-]}{C_S} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HS}^-}^1}{\beta_S}, \quad (4.63)$$

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{[\text{S}^{2-}]}{C_S} = \frac{k_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2}}{\beta_S}, \quad (4.64)$$

$$\alpha_{\text{HAc}} = \frac{[\text{HAc}]}{C_{\text{HAc}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\beta_{\text{HAc}}}, \quad (4.65)$$

$$\alpha_{\text{Ac}^-} = \frac{[\text{Ac}^-]}{C_{\text{HAc}}} = \frac{k_{\text{HAc}}^1}{\beta_{\text{HAc}}}, \quad (4.66)$$

$$\alpha_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_3]}{C_{\text{NH}_3}} = \frac{[\text{OH}^-]}{\beta_{\text{NH}_3}}, \quad (4.67)$$

$$\alpha_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_{\text{NH}_3}} = \frac{k_{\text{NH}_3}^1}{\beta_{\text{NH}_3}}. \quad (4.68)$$

Напомним, что уравнения (4.64), (4.66) и (4.68) характеризуют долевые концентрации полностью диссоциированных форм сероводорода ($\alpha_{\text{S}^{2-}}$), уксусной кислоты (α_{HAc}) и аммиака (α_{NH_3}) соответственно.

Из приведенных выражений следует, что сумма долевых концентраций различных форм соответствующих продуктов превращения ТАА равны 1.

Показатели, связывающие ступенчатые константы ионизации H_2S (β_{S}), HAc (β_{HAc}) или NH_3 (β_{NH_3}) и pH, можно найти по формулам

$$\beta_{\text{S}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HS}^-}^1 + k_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2}, \quad (4.69)$$

$$\beta_{\text{HAc}} = [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{HAc}}^1, \quad (4.70)$$

$$\beta_{\text{NH}_3} = [\text{OH}^-] + k_{\text{NH}_3}^1 = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + k_{\text{NH}_3}^1, \quad (4.71)$$

где K_w – константа автопротолиза воды.

Подставим в уравнение (4.54) выражения (4.62), (4.65) и (4.67), а также учтем (4.58) и представим константу равновесия процесса разложения тиацетамида в виде

$$\begin{aligned} K_C &= \frac{[\text{HAc}]_p \cdot [\text{NH}_3]_p \cdot [\text{H}_2\text{S}]_p}{[\text{TAA}]_p} = \frac{C_0^3 \cdot \alpha_{\text{S}} \cdot \alpha_{\text{HAc}} \cdot \alpha_{\text{NH}_3}}{[\text{TAA}]_p} = \\ &= \frac{C_0^3 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^3 \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{TAA}]_p \cdot \beta_{\text{S}} \cdot \beta_{\text{HAc}} \cdot \beta_{\text{NH}_3}}. \end{aligned} \quad (4.72)$$

Выразив концентрацию гидроксид-ионов через константу автопротолиза воды K_w как в уравнении (4.45), получим следующее выражение для нахождения константы равновесия процесса разложения халькогенизатора:

$$K_C = \frac{C_0^3 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot K_w}{[\text{TAA}]_p \cdot \beta_{\text{S}} \cdot \beta_{\text{HAc}} \cdot \beta_{\text{NH}_3}}. \quad (4.73)$$

Из уравнения (4.73) легко выразить C_0 :

$$C_0 = \left(\frac{K_C \cdot [\text{TAA}]_p \cdot \beta_S \cdot \beta_{\text{HAc}} \cdot \beta_{\text{NH}_3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot K_w} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.74)$$

С учетом (4.58) определяем аналитическую концентрацию сульфид-ионов:

$$\begin{aligned} [\text{S}^{2-}]_p = \alpha_{\text{S}^{2-}} C_S &= \frac{k_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2}}{\beta_S} \cdot \left(\frac{K_C \cdot [\text{TAA}]_p \cdot \beta_S \cdot \beta_{\text{HAc}} \cdot \beta_{\text{NH}_3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot K_w} \right)^{\frac{1}{3}} = \\ &= k_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} \cdot \left(\frac{K_C \cdot [\text{TAA}]_p \cdot \beta_{\text{HAc}} \cdot \beta_{\text{NH}_3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot K_w \cdot \beta_S^2} \right)^{\frac{1}{3}}. \end{aligned} \quad (4.75)$$

Из выражения (4.75) видно, что концентрация S^{2-} -ионов в растворе пропорциональна концентрации халькогенизатора в степени 1/3.

Так же как и при осаждении халькогенидов металлов из растворов тио-, селенокарбамида, введение соли металла в реакционную ванну приводит к смещению реакции разложения тиаоацетида в сторону образования труднорастворимого сульфида.

Подстановка в уравнение (4.52) $[\text{Me}^{n+}]_{\text{H}}$ из (4) и $[\text{S}^{2-}]_{\text{H}}$ из (4.75) дает выражение, характеризующее условия начала процесса образования твердой фазы сульфида металла:

$$\begin{aligned} \text{ПР}_{\text{Me}_2\text{S}_n} &= [\text{Me}^{n+}]_{\text{H}}^m \cdot [\text{S}^{2-}]_{\text{H}}^n = \\ &= \alpha_{\text{Me}^{n+}}^m \cdot C_{\text{Me}}^m \cdot \left(k_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} \cdot \left(\frac{K_C \cdot [\text{TAA}]_{\text{H}} \cdot \beta_{\text{HAc}} \cdot \beta_{\text{NH}_3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot K_w \cdot \beta_S^2} \right)^{\frac{1}{3}} \right)^n. \end{aligned} \quad (4.76)$$

При этом величина C_{Me} принимает значение той минимальной концентрации металла в растворе C_{H} , при которой возможно образование халькогенида металла.

Уравнение (4.76) удобно представить в логарифмической форме, решив его относительно C_H :

$$pC_H = \frac{1}{m} p\text{ПР}_{\text{Me}_m\text{S}_n} - p\alpha_{\text{Me}^{n+}} - \frac{n}{2} \left(pk_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} + \frac{1}{3} (pK_C - pK_w - 2pH + p[\text{TAA}]_H + p\beta_{\text{HAc}} + p\beta_{\text{NH}_3} + 2p\beta_S) \right). \quad (4.77)$$

Для одно-, двух- и трехвалентных металлов логарифмическое выражение (4.77) примет вид

$$pC_H = \frac{1}{2} p\text{ПР}_{\text{Me}_2\text{S}} - p\alpha_{\text{Me}^{2+}} - \frac{1}{2} \left(pk_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} + \frac{1}{3} (pK_C - pK_w - 2pH + p[\text{TAA}]_H + p\beta_{\text{HAc}} + p\beta_{\text{NH}_3} + 2p\beta_S) \right), \quad (4.78)$$

$$pC_H = p\text{ПР}_{\text{MeS}} - p\alpha_{\text{Me}^{2+}} - \left(pk_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} + \frac{1}{3} (pK_C - pK_w - 2pH + p[\text{TAA}]_H + p\beta_{\text{HAc}} + p\beta_{\text{NH}_3} + 2p\beta_S) \right), \quad (4.79)$$

$$pC_H = \frac{1}{2} p\text{ПР}_{\text{Me}_2\text{S}_3} - p\alpha_{\text{Me}^{3+}} - \frac{3}{2} \left(pk_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} + \frac{1}{3} (pK_C - pK_w - 2pH + p[\text{TAA}]_H + p\beta_{\text{HAc}} + p\beta_{\text{NH}_3} + 2p\beta_S) \right). \quad (4.80)$$

Анализ выражений (4.78) – (4.80) показывает, что по аналогии с осаждением тио-, селенокарбамидом условия образования сульфида металла из растворов ТАА будут определяться величиной и соотношением четырех основных факторов процесса: pH среды, концентрацией тиацетамида, начальной концентрацией соли металла и устойчивостью его комплексов с лигандами. При этом наибольшее влияние на процесс будут оказывать щелочность среды и природа лиганда.

Большинство гидроксидов металлов, образование которых возможно при осаждении сульфидов металлов тиацетамидом, оказы-

вают влияние на ход процесса, в связи с этим возникает необходимость в прогнозировании условий их образования.

Вывод уравнения для прогнозирования условий образования гидроксида металла подробно показан в предыдущем разделе при осаждении халькогенидов металлов тио-, селенокарбамидом (выражения (4.48)–(4.50)). Поэтому сейчас лишь напомним окончательное логарифмическое уравнение, решенное относительно C_n , для расчета условий образования гидроксида металла (4.47):

$$pC_n = p\Pi_{Me(OH)_n} - p\alpha_{Me^{n+}} - npK_w + npH_n.$$

*Пример расчета граничных условий образования
сульфида кадмия
при осаждении тиацетамидом*

Осаждение сульфида кадмия проводилось из системы «хлорид кадмия – гидроксид аммония – цитрат натрия – тиацетамид» при исходных концентрациях $[CdCl_2] = 0.01$ моль/л; $[NH_4OH] = 0.5$ моль/л; $[Na_3C_6H_5O_7] = 0.21$ моль/л; $[CH_3CSNH_2] = 0.01$ моль/л.

Уточним, что, поскольку одним из продуктов разложения ТАА является уксусная кислота, с которой ионы кадмия образуют комплексы, то при расчете долевой концентрации незакомплексованных ионов металла их необходимо учитывать. Концентрацию уксусной кислоты определяем из следующего уравнения:



Как видно из уравнения, соотношение ТАА к ацетат иону 1 : 1, поэтому концентрацию уксусной кислоты принимаем равной концентрации халькогенизатора, т. е. 0.01 моль/л.

Образующиеся комплексные соединения в используемой реакционной смеси приведены в табл. 4.4.

Т а б л и ц а 4.4

**Исходные данные для расчета условий
гидрохимического осаждения CdS и Cd(OH)₂
при осаждении тиацетамидом**

Соединение (комплексный ион)	pПР	p <i>k</i> _н	<i>k</i> _н
CdNH ₃ ²⁺	—	2.51	<i>k</i> _{н1} = 3.09 · 10 ⁻³
Cd(NH ₃) ₂ ²⁺	—	4.47	<i>k</i> _{н2} = 3.39 · 10 ⁻⁵
Cd(NH ₃) ₃ ²⁺	—	5.77	<i>k</i> _{н3} = 1.70 · 10 ⁻⁶
Cd(NH ₃) ₄ ²⁺	—	6.56	<i>k</i> _{н4} = 2.75 · 10 ⁻⁷
Cd(NH ₃) ₅ ²⁺	—	6.26	<i>k</i> _{н5} = 5.50 · 10 ⁻⁷
Cd(NH ₃) ₆ ²⁺	—	4.56	<i>k</i> _{н6} = 2.75 · 10 ⁻⁵
CdOH ⁺	—	3.92	<i>k</i> _{н7} = 6.76 · 10 ⁻⁵
Cd(OH) ₂	13.66	7.65	<i>k</i> _{н8} = 4.68 · 10 ⁻⁹
Cd(OH) ₃ ⁻	—	8.70	<i>k</i> _{н9} = 9.55 · 10 ⁻¹⁰
Cd(OH) ₄ ²⁻	—	8.65	<i>k</i> _{н10} = 2.24 · 10 ⁻⁹
CdCit ⁻	—	5.36	<i>k</i> _{н11} = 4.37 · 10 ⁻⁶
CdAc ⁺	—	1.30	<i>k</i> _{н12} = 5.01 · 10 ⁻²
CdAc ₂	—	2.28	<i>k</i> _{н13} = 5.25 · 10 ⁻³
CdAc ₃ ⁻	—	2.42	<i>k</i> _{н14} = 3.80 · 10 ⁻³
CdAc ₄ ²⁻	—	2.00	<i>k</i> _{н15} = 1.00 · 10 ⁻²
CdS	27.8	—	—

Проведем расчет для заданной системы при pH = 8 долевой концентрации незакомплексованных ионов Cd^{2+} , способных вступить в химическую реакцию с S^{2-} ионами:

$$\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{k_{\text{H}_1}} + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^2}{k_{\text{H}_2}} + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^3}{k_{\text{H}_3}} + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^4}{k_{\text{H}_4}} + \frac{1}{\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^5}{k_{\text{H}_5}} + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^6}{k_{\text{H}_6}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{H}_7}} + \frac{K_w^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot k_{\text{H}_8}} + \frac{K_w^3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 \cdot k_{\text{H}_9}} + \frac{1}{\frac{K_w^4}{[\text{H}_3\text{O}^+]^4 \cdot k_{\text{H}_{10}}} + \frac{[\text{Na}_3\text{Cit}]}{k_{\text{H}_{11}}} + \frac{[\text{HAc}]}{k_{\text{H}_{12}}} + \frac{[\text{HAc}]^2}{k_{\text{H}_{13}}} + \frac{[\text{HAc}]^3}{k_{\text{H}_{14}}} + \frac{[\text{HAc}]^4}{k_{\text{H}_{15}}}},$$

где $[\text{HAc}]$ – концентрация уксусной кислоты, образовавшейся в процессе разложения ТАА, равная 0.01 моль/л.

Для нашей системы при pH = 8 выражение примет вид

$$\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{1}{1 + \frac{2}{3,09 \cdot 10^{-3}} + \frac{2^2}{3,39 \cdot 10^{-5}} + \frac{2^3}{1,70 \cdot 10^{-6}} + \frac{2^4}{2,75 \cdot 10^{-7}} + \frac{1}{\frac{2^5}{5,50 \cdot 10^{-7}} + \frac{2^6}{2,75 \cdot 10^{-5}} + \frac{10^{-14}}{10^{-8} \cdot 6,76 \cdot 10^{-5}} + \frac{(10^{-14})^2}{(10^{-8})^2 \cdot 4,68 \cdot 10^{-9}} + \frac{1}{\frac{(10^{-14})^3}{(10^{-8})^3 \cdot 9,55 \cdot 10^{-10}} + \frac{(10^{-14})^4}{(10^{-8})^4 \cdot 2,24 \cdot 10^{-9}} + \frac{0,21}{4,37 \cdot 10^{-6}} + \frac{1}{\frac{0,01}{5,01 \cdot 10^{-2}} + \frac{0,01^2}{5,25 \cdot 10^{-3}} + \frac{0,01^3}{3,80 \cdot 10^{-3}} + \frac{0,01^4}{1,00 \cdot 10^{-2}}}} = 2,42 \cdot 10^{-6}.$$

Однако для последующих расчетов нам необходимо вычислить отрицательный логарифм долевой концентрации незакомплексованных ионов кадмия. Для этого используем выражение

$$p\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = -\lg(\alpha_{\text{Cd}^{2+}}).$$

Таким образом, для pH = 8 значение $p\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$ будет равно

$$p\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = -\lg(2,42 \cdot 10^{-6}) = 5,62.$$

Показатели, связывающие ступенчатые константы ионизации H_2S (β_{S}), HAc (β_{HAc}) или NH_3 (β_{NH_3}) и pH, можно вычислить по формулам (4.69)–(4.71), соответственно

$$\beta_{\text{S}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HS}^-}^1 + k_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2},$$

$$\beta_{\text{HAc}} = [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{HAc}}^1,$$

$$\beta_{\text{NH}_3} = [\text{OH}^-] + k_{\text{NH}_3}^1 = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + k_{\text{NH}_3}^1.$$

Ниже приведен пример расчета показателей β_{S} , β_{HAc} и β_{NH_3} для pH = 8, при этом использовались следующие константы ионизации: $k_{\text{HS}^-}^1 = 1.0 \cdot 10^{-7}$; $k_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} = 1.32 \cdot 10^{-20}$; $k_{\text{HAc}}^1 = 1.74 \cdot 10^{-5}$; $k_{\text{NH}_3}^1 = 1.76 \cdot 10^{-5}$.

$$\beta_{\text{S}} = [10^{-8}]^2 + [10^{-8}] \cdot 1.0 \cdot 10^{-7} + 1.32 \cdot 10^{-20} = 1.1 \cdot 10^{-15},$$

$$p\beta_{\text{S}} = -\lg(\beta_{\text{S}}) = -\lg(1.1 \cdot 10^{-15}) = 14.96,$$

$$\beta_{\text{HAc}} = [10^{-8}] + 1,74 \cdot 10^{-5} = 1,74 \cdot 10^{-5},$$

$$p\beta_{\text{HAc}} = -\lg(\beta_{\text{HAc}}) = -\lg(1,74 \cdot 10^{-5}) = 4,76,$$

$$\beta_{\text{NH}_3} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[10^{-8}]} + 1,76 \cdot 10^{-5} = 1,86 \cdot 10^{-5},$$

$$\beta_{\text{NH}_3} = -\lg(\beta_{\text{NH}_3}) = -\lg(1,86 \cdot 10^{-5}) = 4,73.$$

Полученные результаты заносим в табл. 4.5.

**Результаты расчета долевых концентраций
незакомплексованных ионов кадмия и показателей β_s , β_{HAc} и β_{NH_3}**

pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$	$p\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$	β_s	$p\beta_s$	β_{HAc}	$p\beta_{\text{HAc}}$	β_{NH_3}	$p\beta_{\text{NH}_3}$
8	$1.0 \cdot 10^{-8}$	$2.42 \cdot 10^{-6}$	5.62	$1.1 \cdot 10^{-15}$	14.96	$1.74 \cdot 10^{-5}$	4.76	$1.86 \cdot 10^{-5}$	4.73

Для расчета граничных условий образования сульфида кадмия используем уравнение (4.79):

$$pC_{\text{H}} = \frac{1}{2} p\text{IP}_{\text{CdS}} - p\alpha_{\text{Cd}^{2+}} - \left(pk_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} + \frac{1}{3} (pK_{\text{C}} - pK_{\text{w}} - 2p\text{H} + \right. \\ \left. + p[\text{TAA}]_{\text{H}} + p\beta_{\text{HAc}} + p\beta_{\text{NH}_3} + 2p\beta_s) \right).$$

Для системы «хлорид кадмия – гидроксид аммония – цитрат натрия – тиаоацетамид» помимо найденных величин использовались справочные величины – константа разложения тиаокарбамида $pK_{\text{C}} = 6$ и константа ионизации сероводорода $pk_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} = 19.88$; $pk_{\text{HAc}}^1 = 4.76$; $pk_{\text{NH}_3}^1 = 4.755$. Таким образом, при pH = 8 значение pC_{H} равно

$$pC_{\text{H}} = 27.8 - 5.62 - (19.88 + 1/3(6 - 14 - 2 \cdot 8 - p[0,01] + \\ + 4.76 + 4.73 + 2 \cdot 14.96) = 3.47.$$

Для гидроксидной фазы граничные условия образования можно определить по выражению (4.49):

$$pC_{\text{H}} = p\text{IP}_{\text{Cd(OH)}_2} - p\alpha_{\text{Cd}^{2+}} - 2pK_{\text{w}} + 2p\text{H}_{\text{H}}.$$

При pH = 8 значение pC_{H} для гидроксида кадмия равно

$$pC_{\text{H}} = 13.66 - 5.62 - 2 \cdot 14 + 2 \cdot 8 = -3.03.$$

Найденные значения для граничных условий образования сульфида и гидроксида кадмия заносим в табл. 4.6.

Результаты расчета $pC_{\text{н}}$

pH	$pC_{\text{н}}(\text{CdS})$	$pC_{\text{н}}(\text{Cd}(\text{OH})_2)$
8	3.47	-3.03

Результат расчета ионных равновесий системы «хлорид кадмия – гидроксид аммония – цитрат натрия – тиаоацетамид» в интервале $\text{pH} = 0\text{--}14$ с шагом 1 представлен на рис. 4.2 графической зависимостью $pC_{\text{н}} = f(\text{pH})$, характеризующей граничные условия образования CdS и $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Из рис. 4.2 ясно видно, что твердая фаза CdS (кривая 1) способна образоваться в рассматриваемой системе при $\text{pH} = 6\text{--}14$, при этом наиболее благоприятным для осаждения сульфида кадмия будет диапазон $\text{pH} = 11\text{--}13$. Формирование гидроксида кадмия (кривая 2) возможно при pH больше 9.

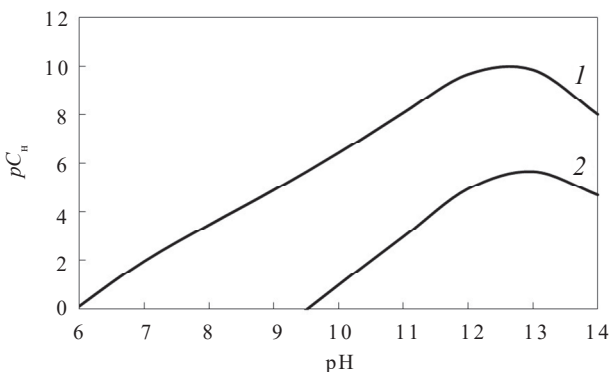


Рис. 4.2. Граничные условия образования твердых фаз CdS (1) и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (2) в системе $\text{CdCl}_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 - \text{CH}_3\text{CSNH}_2$ при 298 К.

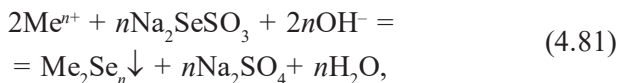
Расчет выполнен для реакционной смеси, содержащей
 $[\text{CH}_3\text{CSNH}_2] = 0.01$ моль/л, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 0.1$ моль/л
и $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0.21$ моль/л

4.4. Расчет граничных условий образования селенида и гидроксида металла при осаждении селеносульфатом натрия

Растворы селеносульфатов устойчивы в щелочных растворах только в присутствии значительного количества SO_3^{2-} -ионов, сдвигающих равновесие реакции $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Se} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{SeSO}_3$ вправо. При этом Ф. Фюрстер и А. Н. Зайдель указывали на тот факт, что введение ионов H^+ в раствор селеносульфата приводит к его разрушению с образованием коллоидного селена и HSO_3^- -иона. Поэтому селеносульфат натрия Na_2SeSO_3 получали путем растворения аморфного селена в растворе сульфита натрия Na_2SO_3 при температуре 363 К, при этом обязательно поддерживалась сильнощелочная среда $\text{pH} = 10.5\text{--}11.5$. Приготовленные таким образом растворы халькогенизатора хранились в сосудах с притертыми пробками и были устойчивы во времени.

Селеносульфатный способ получения селенидов был широко распространен еще в 1864 г., когда Ратке указал на образование селенида кадмия при сливании растворов сульфата кадмия и селеносульфата натрия. Этот способ получил дальнейшее развитие во многих работах ученых, которые направили свои исследования на изучение влияния различных факторов (температура, кислотность реакционной смеси, скорость осаждения), на процесс синтеза селенидов металлов.

Осаждение селенидов металлов из растворов селеносульфата натрия (СС) можно представить в виде следующей химической реакции:



где Na_2SeSO_3 – халькогенизатор (селеносульфат натрия); Me_2Se_n – труднорастворимый селенид металла.

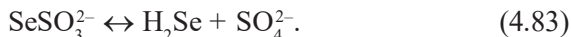
За основу последующих расчетов были приняты расчеты, выполненные для определения граничных условий осаждения халькогенидов металлов из растворов, содержащих тио-, селенокарбамид.

В качестве критерия образования селенида металла в разбавленных растворах без учета создания необходимого пересыщения в первом приближении справедливо равенство его произведения растворимости произведению концентрации свободных ионов металлов Me^{n+} и селенид-ионов Se^{2-} :

$$ПР_{Me_mSe_n} = [Me^{n+}]_n^m [Se^{2-}]_n^n = [Me^{n+}]_p^m [Se^{2-}]_p^n. \quad (4.82)$$

Напомним, что концентрация незакомплексованных (свободных) ионов металла $[Me^{n+}]$ может быть найдена из выражения (4.4) как произведение долевой концентрации незакомплексованных ионов металла $\alpha_{Me^{n+}}$ и суммарной концентрации металла в растворе C_{Me} . При этом $\alpha_{Me^{n+}}$ легко определяется по формуле (4.11) с использованием справочной величины – константы нестойкости различных комплексных форм металла k_n и известной концентрации свободных лигандов $[L]$.

Поставщиком селенид-ионов для получения селенидов металлов служит селеносульфат натрия, который претерпевает следующие превращения:



Константа равновесия процесса разложения селеносульфата (K_C) может быть определена как

$$K_C = \frac{[H_2Se]_p \cdot [SO_4^{2-}]_p}{[SeSO_3^{2-}]_p}. \quad (4.84)$$

Так же как и сероводородная кислота, селеноводородная является слабым электролитом. Исходя из этого, константы ионизации H_2Se можно представить в следующем виде:

$$k_{HSe^-}^1 = \frac{[H_3O^+] \cdot [HSe^-]}{[H_2Se]}; \quad k_{H_2Se}^{1,2} = \frac{[H_3O^+] \cdot [Se^{2-}]}{[H_2Se]}. \quad (4.85)$$

Из уравнения (4.85) видно, что селенид-ионы лишь частично находятся в свободном (незакомплексованном) виде, поэтому суммарная аналитическая концентрация селеноводорода (C_{Se}) в водном растворе селеносульфата натрия равна

$$C_{\text{Se}} = [\text{H}_2\text{Se}] + [\text{HSe}^-] + [\text{Se}^{2-}]. \quad (4.86)$$

Долевые концентрации различных форм селеноводорода определяются аналогично сероводороду, образующемуся при разложении тиацетамида:

$$\alpha_{\text{H}_2\text{Se}} = \frac{[\text{H}_2\text{Se}]}{C_{\text{Se}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\beta_{\text{Se}}}, \quad (4.87)$$

$$\alpha_{\text{HSe}^-} = \frac{[\text{HSe}^-]}{C_{\text{Se}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HSe}^-}^1}{\beta_{\text{Se}}}, \quad (4.88)$$

$$\alpha_{\text{Se}^{2-}} = \frac{[\text{Se}^{2-}]}{C_{\text{Se}}} = \frac{k_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2}}{\beta_{\text{Se}}}. \quad (4.89)$$

Из приведенных уравнений следует, что сумма долевых концентраций различных форм селеноводорода равна 1.

Показатели, связывающие ступенчатые константы ионизации H_2Se (β_{Se}) и pH, можно определить по формуле

$$\beta_{\text{Se}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HSe}^-}^1 + k_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2}. \quad (4.90)$$

Подставим в уравнение (4.84) выражение (4.87) и представим константу равновесия процесса разложения СС в виде

$$\begin{aligned} K_{\text{C}} &= \frac{[\text{H}_2\text{Se}]_p \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_p}{[\text{SeSO}_3^{2-}]_p} = \frac{C_{\text{Se}} \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{Se}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_p}{[\text{SeSO}_3^{2-}]_p} = \\ &= \frac{C_{\text{Se}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_p}{[\text{SeSO}_3^{2-}]_p \cdot \beta_{\text{Se}}}. \end{aligned} \quad (4.91)$$

Из выражения (4.91) запишем

$$C_{\text{Se}} = \frac{K_{\text{C}} \cdot [\text{SeSO}_3^{2-}]_p \cdot \beta_{\text{Se}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_p}. \quad (4.92)$$

Отсюда можно определить аналитическую концентрацию селенид-ионов:

$$\begin{aligned}
 [\text{Se}^{2-}]_p &= \alpha_{\text{Se}^{2-}} \cdot C_{\text{Se}} = \frac{k_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2}}{\beta_{\text{Se}}} \cdot \frac{K_{\text{C}} \cdot [\text{SeSO}_3^{2-}]_p \cdot \beta_{\text{Se}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_p} = \\
 &= k_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2} \cdot \frac{K_{\text{C}} \cdot [\text{SeSO}_3^{2-}]_p}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_p}.
 \end{aligned} \tag{4.93}$$

Из выражения (4.93) видно, что концентрация Se^{2-} -ионов в растворе пропорциональна концентрации халькогенизатора как 1:1 и существенно зависит от щелочности среды.

Так же как и в предыдущих расчетах, введение соли металла приводит к смещению реакции разложения селеносульфата натрия в сторону образования труднорастворимого селенида.

Подстановка в уравнение (4.82) $[\text{Me}^{n+}]$ из (4.4) и $[\text{Se}^{2-}]$ из (4.93) дает выражение, характеризующее условия начала образования твердой фазы селенида металла:

$$\begin{aligned}
 \text{ПР}_{\text{Me}_m\text{Se}_n} &= [\text{Me}^{n+}]_{\text{H}}^m [\text{Se}^{2-}]_{\text{H}}^n = \\
 &= \alpha_{\text{Me}^{n+}}^m \cdot C_{\text{Me}}^m \cdot \left(k_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2} \cdot \frac{K_{\text{C}} \cdot [\text{SeSO}_3^{2-}]_{\text{H}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{H}}} \right)^n.
 \end{aligned} \tag{4.94}$$

При этом величина C_{Me} принимает значение той минимальной концентрации металла в растворе C_{H} , при которой возможно образование селенида металла. Уравнение (4.94) удобно представить в логарифмической форме, решив его относительно C_{H} :

$$\begin{aligned}
 pC_{\text{H}} &= \frac{1}{m} p\text{ПР}_{\text{Me}_m\text{Se}_n} - p\alpha_{\text{Me}^{n+}} - \\
 &- \frac{n}{m} \cdot \left(pk_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2} + pK_{\text{C}} - 2p\text{H} + p[\text{SeSO}_3^{2-}]_{\text{H}} - p[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{H}} \right).
 \end{aligned} \tag{4.95}$$

Примеры для расчета минимальной концентрации металла в растворе (4.95) для одно-, двух- и трехвалентных металлов соответственно представлены ниже:

$$pC_{\text{H}} = \frac{1}{2} p\text{ПР}_{\text{Me}_2\text{Se}} - p\alpha_{\text{Me}^{+}} - \\ - \frac{1}{2} \left(pk_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2} + pK_{\text{C}} - 2p\text{H} + p[\text{SeSO}_3^{2-}]_{\text{H}} - p[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{H}} \right), \quad (4.96)$$

$$pC_{\text{H}} = p\text{ПР}_{\text{MeSe}} - p\alpha_{\text{Me}^{2+}} - \\ - \left(pk_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2} + pK_{\text{C}} - 2p\text{H} + p[\text{SeSO}_3^{2-}]_{\text{H}} - p[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{H}} \right), \quad (4.97)$$

$$pC_{\text{H}} = \frac{1}{2} p\text{ПР}_{\text{Me}_2\text{Se}_3} - p\alpha_{\text{Me}^{3+}} - \\ - \frac{3}{2} \left(pk_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2} + pK_{\text{C}} - 2p\text{H} + p[\text{SeSO}_3^{2-}]_{\text{H}} - p[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{H}} \right). \quad (4.98)$$

Анализ выражений (4.96)–(4.98) показывает, что, вне зависимости от используемого халькогенизатора, условия образования сульфида металла из растворов, содержащих селеносульфат натрия, будут определяться величиной и соотношением четырех основных факторов процесса: pH среды, концентрацией тиацетамида, начальной концентрацией соли металла и устойчивостью его комплексов с лигандами. При этом наибольшее влияние на процесс будут оказывать щелочность среды и природа лиганда.

Отметим, что в селеносульфатной ванне образуется только одна примесная фаза (гидроксид металла), а не две (гидроксид и цианамид), как в случае получения халькогенидов металлов из растворов, содержащих тию-, селенокарбамид. Поскольку гидроксиды металлов оказывают влияние на процесс осаждения тонких пленок селенидов металлов, то актуальна возможность прогнозирования условий их образования, расчет которых может быть выполнен с использованием логарифмического уравнения (4.47), решенного относительно C_{H} :

$$pC_{\text{H}} = p\text{ПР}_{\text{Me(OH)}_n} - p\alpha_{\text{Me}^{n+}} - npK_{\text{w}} + np\text{H}_{\text{H}}.$$

*Пример расчета граничных условий образования
селенида кадмия
при осаждении селеносульфатом*

В основу расчета граничных условий образования CdSe из растворов, содержащих селеносульфат натрия, легло положение об обратимом характере гидролитического разложения этого соединения.

Осаждение селенида кадмия проводилось из системы «хлорид кадмия – гидроксид аммония – селеносульфат натрия» при исходных концентрациях $[CdCl_2] = 0.4$ моль/л; $[NH_4OH] = 2.5$ моль/л; $[Na_2SeSO_3] = 0.1$ моль/л.

Образующиеся комплексные соединения в используемой реакционной смеси приведены в табл. 4.7.

Т а б л и ц а 4.7

**Исходные данные для расчета условий
гидрохимического осаждения CdSe и $Cd(OH)_2$
при осаждении селеносульфатом натрия**

Соединение (комплексный ион)	рПП	pK_n	K_n
$CdNH_3^+$	—	2.51	$K_{n_1} = 3.09 \cdot 10^{-3}$
$Cd(NH_3)_2^{2+}$	—	4.47	$K_{n_2} = 3.39 \cdot 10^{-5}$
$Cd(NH_3)_3^{2+}$	—	5.77	$K_{n_3} = 1.70 \cdot 10^{-6}$
$Cd(NH_3)_4^{2+}$	—	6.56	$K_{n_4} = 2.75 \cdot 10^{-7}$
$Cd(NH_3)_5^{2+}$	—	6.26	$K_{n_5} = 5.50 \cdot 10^{-7}$
$Cd(NH_3)_6^{2+}$	—	4.56	$K_{n_6} = 2.75 \cdot 10^{-5}$
$CdOH^+$	—	3.92	$K_{n_7} = 6.76 \cdot 10^{-5}$
$Cd(OH)_2$	13.66	7.65	$K_{n_8} = 4.68 \cdot 10^{-9}$
$Cd(OH)_3^-$	—	8.70	$K_{n_9} = 9.55 \cdot 10^{-10}$
$Cd(OH)_4^{2-}$	—	8.65	$K_{n_{10}} = 2.24 \cdot 10^{-9}$
CdSe	34.77	—	—

Уравнение для расчета долевой концентрации незакомплексованных ионов Cd^{2+} , способных вступить в химическую реакцию с Se^{2-} -ионами, будет полностью совпадать с уравнением, приведенным для $\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$ при осаждении тиокарбамидом:

$$\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{k_{\text{H}_1}} + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^2}{k_{\text{H}_2}} + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^3}{k_{\text{H}_3}} + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^4}{k_{\text{H}_4}} + \frac{1}{\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^5}{k_{\text{H}_5}} + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^6}{k_{\text{H}_6}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{H}_7}} + \frac{K_w^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot k_{\text{H}_8}} + \frac{1}{\frac{K_w^3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 \cdot k_{\text{H}_9}} + \frac{K_w^4}{[\text{H}_3\text{O}^+]^4 \cdot k_{\text{H}_{10}}}}}$$

Для нашей системы при pH = 8 выражение примет вид

$$\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{1}{1 + \frac{2,5}{3,09 \cdot 10^{-3}} + \frac{2,5^2}{3,39 \cdot 10^{-5}} + \frac{2,5^3}{1,70 \cdot 10^{-6}} + \frac{2,5^4}{2,75 \cdot 10^{-7}} + \frac{1}{\frac{2,5^5}{5,50 \cdot 10^{-7}} + \frac{2,5^6}{2,75 \cdot 10^{-5}} + \frac{10^{-14}}{10^{-8} \cdot 6,76 \cdot 10^{-5}} + \frac{(10^{-14})^2}{(10^{-8})^2 \cdot 4,68 \cdot 10^{-9}} + \frac{1}{\frac{(10^{-14})^3}{(10^{-8})^3 \cdot 9,55 \cdot 10^{-10}} + \frac{(10^{-14})^4}{(10^{-8})^4 \cdot 2,24 \cdot 10^{-9}}}} = 2,96 \cdot 10^{-9}.$$

Отрицательный логарифм для последующих расчетов находим из выражения

$$p\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = -\lg(\alpha_{\text{Cd}^{2+}}).$$

Таким образом, для pH = 8 значение $p\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$ будет равно

$$p\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = -\lg(2,96 \cdot 10^{-9}) = 8,53.$$

Показатель, связывающий ступенчатые константы ионизации H_2Se (β_{Se}) и pH, можно вычислить по формуле (4.90):

$$\beta_{\text{Se}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HSe}^-}^1 + k_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2}.$$

Ниже приведен пример расчета показателей β_{S} и β_{C} для pH = 8, при этом использовались следующие константы ионизации: $k_{\text{HSe}^-}^1 = 1.3 \cdot 10^{-4}$; $k_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2} = 1.29 \cdot 10^{-15}$.

$$\beta_{\text{Se}} = [10^{-8}]^2 + [10^{-8}] \cdot 1.3 \cdot 10^{-4} + 1.29 \cdot 10^{-15} = 1.3 \cdot 10^{-12},$$

$$p\beta_{\text{Se}} = -\lg(\beta_{\text{Se}}) = -\lg(1.3 \cdot 10^{-12}) = 11.89.$$

Для расчета граничных условий образования селенида кадмия используем уравнение (4.97):

$$pC_{\text{H}} = p\text{ПР}_{\text{CdSe}} - p\alpha_{\text{Cd}^{2+}} - \\ - (pk_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2} + pK_{\text{C}} - 2\text{pH} + p[\text{SeSO}_3^{2-}]_{\text{H}} - p[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{H}}).$$

Для системы «хлорид кадмия – гидроксид аммония – селено-сульфат натрия» помимо найденных величин использовались справочные величины – константа разложения халькогенизатора $pK_{\text{C}} = 25.33$ и константа ионизации сероводорода $pk_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2} = 14.89$. Также отметим, что концентрации селеносульфат-ионов и сульфат-ионов в растворе равны начальной концентрации халькогенизатора, т. е. 0.1 моль/л.

Таким образом, при pH = 8 значение pC_{H} равно

$$pC_{\text{H}} = 34.77 - 8.53 - \\ - (14.89 + 1/2 \cdot 25.33 - 2 \cdot 8 - p[0.1] + p[0.1]) = 14.69.$$

Для гидроксидной фазы граничные условия образования можно определить по выражению (4.49):

$$pC_{\text{H}} = p\text{ПР}_{\text{Cd(OH)}_2} - p\alpha_{\text{Cd}^{2+}} - 2pK_{\text{w}} + 2\text{pH}_{\text{H}}.$$

Напомним, что отрицательный логарифм константы автопротолиза воды равен 14. При $\text{pH} = 8$ значение pC_{H} для гидроксида кадмия равно

$$pC_{\text{H}} = 13,66 - 8,53 - 2 \cdot 14 + 2 \cdot 8 = -6,87.$$

Найденные значения для граничных условий образования селенида и гидроксида кадмия заносим в табл. 4.8.

Т а б л и ц а 4.8

Результаты расчета граничных условий образования селенида и гидроксида кадмия pC_{H}

pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$	$p\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$	β_{Se}	$p\beta_{\text{Se}}$	$pC_{\text{H}}(\text{CdSe})$	$pC_{\text{H}}(\text{Cd}(\text{OH})_2)$
8	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$2,96 \cdot 10^{-9}$	8,53	$1,3 \cdot 10^{-12}$	11,89	14,69	-6,87

На рис. 4.3 приведены графические зависимости $pC_{\text{H}} = f(\text{pH})$ в интервале $\text{pH} = 0-14$ с шагом 1, оценивающие вероятность образования селенида и гидроксидов кадмия в заданной системе.

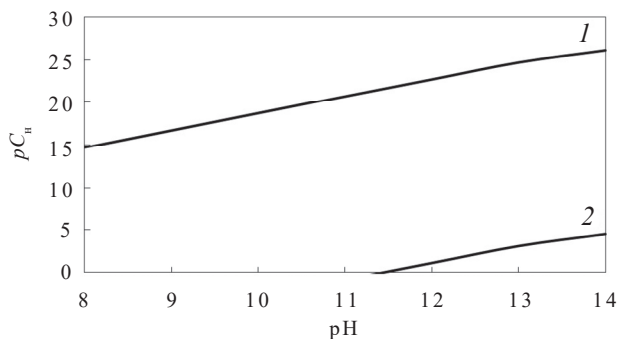


Рис. 4.3. Граничные условия образования твердых фаз CdSe (1) и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (2) в системе $\text{CdCl}_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{Na}_2\text{SeSO}_3$ при 298 К.

Расчет выполнен для реакционной смеси, содержащей $[\text{Na}_2\text{SeSO}_3] = 0,1$ моль/л и $[\text{NH}_4\text{OH}] = 2,5$ моль/л

Из рис. 4.3 видно, что твердая фаза селенида кадмия (кривая 1) будет образовываться практически на всем интервале рассматриваемых значений pH 0.5–14, в то время как формирование гидроксидной фазы (кривая 2) возможно при pH больше 11. Из рис. 4.3 можно также сделать вывод о том, что процесс осаждения селенида кадмия не будет протекать по гидроокисной схеме, учитывая высокую вероятность образования CdSe в широком диапазоне pH.

4.5. Учет кристаллизационного фактора при образовании твердой фазы халькогенида металла

Установлено, что экспериментально найденные начальные концентрации солей металлов, обеспечивающие визуально определяемое образование твердой фазы соответствующих халькогенидов, отличаются от рассчитанных по уравнениям (4.40), (4.77) и (4.95) на 3–6 порядков, что для практических задач не может считаться удовлетворительным. Основная причина этих расхождений заключается в том, что зарождение и устойчивое формирование твердой фазы возможно лишь при образовании и последующем росте зародышей критического размера, для возникновения которых необходима определенная степень пересыщения по халькогениду металла. Иначе говоря, ионное произведение в момент появления твердой фазы халькогенида металла должно превышать его произведение растворимости:

$$\text{ПИ}_{\text{Me}_m\text{X}_n} \gg \text{ПР}_{\text{Me}_m\text{X}_n}. \quad (4.99)$$

Превышение ПИ над ПР, обеспечивающее дальнейший рост твердой фазы в зависимости от условий проведения процесса, может достигать нескольких порядков. Таким образом, учет степени пересыщения при нахождении граничных условий позволяет сблизить расчетные и экспериментальные данные.

Известно, что критическая степень пересыщения связана с величиной критического радиуса соотношением Томсона–Оствальда:

$$\ln \Delta_{\text{кр}} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_{\text{М}}}{R \cdot T \cdot r_{\text{кр}}}, \quad (4.100)$$

где $\Delta_{\text{кр}}$ – величина критического пересыщения; σ – удельная поверхностная энергия на границе фаз, Дж · м⁻²; $V_{\text{М}}$ – молярный объем осаждаемой фазы, м³/моль; $r_{\text{кр}}$ – радиус зародыша критического размера, м; R – газовая постоянная, 8.314 Дж/(моль · К); T – температура, К.

Очевидно, что учет степени пересыщения при определении условий образования твердой фазы халькогенидов металлов позволяет значительно повысить точность прогнозов. Логично в связи с этим заменить в уравнениях (4.35), (4.77) и (4.95) $p\text{ПР}$ на $p\text{ПР} \cdot \Delta_{\text{кр}}$, где $\Delta_{\text{кр}}$ – величина критического пересыщения в системе по халькогениду металла. Критическое пересыщение может быть найдено из уравнения (4.100). После логарифмирования и упрощения получим

$$p\Delta_{\text{кр}} = \frac{0,86 \cdot \sigma \cdot V_{\text{М}}}{R \cdot T \cdot r_{\text{кр}}}. \quad (4.101)$$

В результате уравнения, позволяющие рассчитать граничные условия образования халькогенида металла при осаждении из растворов, содержащих тио-, селенокарбамид (4.35), тиацетамид (4.77) или селеносульфат натрия (4.95), будут иметь вид соответственно

$$pC_{\text{H}} = \frac{1}{m} p\text{ПР}_{\text{Me}_m\text{X}_n} - p\alpha_{\text{Me}^{n+}} - \frac{n}{m} (pk_{\text{H}_2\text{X}}^{1,2} - 2p\text{H}_{\text{H}} + \frac{1}{2} pK_{\text{C}} + \frac{1}{2} p[\text{XГ}]_{\text{H}} + \frac{1}{2} p \frac{\beta_{\text{H}}}{\beta_{\text{X}}}) - \frac{0,86 \cdot \sigma \cdot V_{\text{М}}}{R \cdot T \cdot r_{\text{кр}}}, \quad (4.102)$$

$$pC_{\text{H}} = \frac{1}{m} p\text{ПР}_{\text{Me}_m\text{S}_n} - p\alpha_{\text{Me}^{n+}} - \frac{n}{2} \left(pk_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} + \frac{1}{3} (pK_{\text{C}} - pK_{\text{w}} - 2p\text{H} + p[\text{TAA}]_{\text{H}} + p\beta_{\text{HAc}} + p\beta_{\text{NH}_3} - 2p\beta_{\text{S}}) \right) - \frac{0,86 \cdot \sigma \cdot V_{\text{М}}}{R \cdot T \cdot r_{\text{кр}}}, \quad (4.103)$$

$$pC_n = \frac{1}{m} p\text{ПР}_{\text{Me}_m\text{Se}_n} - p\alpha_{\text{Me}^{n+}} - \frac{n}{2} \left(pk_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2} + pK_c - 2p\text{H} + \right. \\ \left. + p[\text{SeSO}_3^{2-}]_n - p[\text{SO}_4^{2-}]_n \right) - \frac{0,86 \cdot \sigma \cdot V_M}{R \cdot T \cdot r_{\text{кр}}} \quad (4.104)$$

Проанализируем введенные с последним слагаемым величины с количественной точки зрения. Известно, что поверхность халькогенидов металлов характеризуется относительно большой величиной избыточной поверхностной энергии, находящейся в пределах $0.5\text{--}3.0 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$. Примем во внимание, что из-за адсорбционных процессов на межфазной границе жидкость–твердое эти величины в зависимости от кристаллографических граней роста снижаются на 25–50 %. Относительно значений $r_{\text{кр}}$: здесь ситуация более сложная с точки зрения его величины. Известно, что процесс зарождения твердой фазы халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении может идти как по гомогенному, так и по гетерогенному механизму. Вклад того или иного механизма в существенной степени определяется возможностью или невозможностью реализации в системе так называемой гидроокисной схемы зародышеобразования, при которой частицы гидроксидов металлов в растворе выступают в качестве ядер конденсации твердой фазы халькогенидов металлов. Таким путем реализуется гетерогенный механизм зародышеобразования. При отсутствии в растворе ядер конденсации, в качестве которых выступает фаза гидроксида металла, зародышеобразование происходит по гомогенному механизму, требующему более значительных пересыщений. Тем самым характер механизма зарождения новой фазы будет оказывать существенное влияние на граничные условия образования сульфидов и селенидов металлов.

Проведенные расчеты условий образования гидроксидов свинца, кадмия, цинка, олова, ртути, серебра, меди, а также экспериментальные данные показывают, что если образование сульфидов и селенидов серебра и меди в исследуемых системах из-за неустойчивого характера гидроксидов этих металлов практически всегда происходит по гомогенному механизму, то для большинства других

металлов, образующих более прочные гидроксиды, реализуется процесс гетерогенного зародышеобразования. Можно также принять во внимание возможность гомогенного механизма этого процесса для указанных халькогенидов металлов в присутствии сильных лигандов. Подобными примерами являются образование сульфида свинца в сильнощелочной среде, халькогенидов цинка и кадмия в присутствии трилона Б, когда образования фазы гидроксида металла из-за сильно закомплексованных металлов не происходит.

Для условий гетерогенного зародышеобразования халькогенидов металлов (например, PbS , CdS , PbSe), когда реализуется гидроксидная схема этого процесса, установленные значения $\Delta_{\text{кр}}$ находятся в диапазоне от $1.1 \cdot 10^4$ до $3.3 \cdot 10^3$, а найденные по ним величины критических радиусов составляют $(3.2\text{--}3.8) \cdot 10^{-9}$ м.

Заметим, что структурные, электрические и оптические свойства халькогенидов металлов зависят от условий проведения процесса, в частности, влияния природы комплексообразования, лиганда, температуры, материала подложки и условий зарождения. При возникновении на подложке зародыша критического размера он может иметь различную кристаллографическую ориентацию относительно подложки, причем каждая кристаллографическая ориентация характеризуется своей избыточной поверхностной энергией границы раздела σ (поверхностным натяжением).

Необходимо отметить, что величины избыточной поверхностной энергии сульфидов металлов на границе твердая фаза–вода σ , по данным Таусона и Абрамовича, для различных граней микрокристаллов могут существенно различаться. Так, сульфид кадмия в структуре сфалерита, растущий гранями (100), (111), обладает избыточной поверхностной энергией соответственно 1.39 и 0.9 Дж \cdot м $^{-2}$, а для сульфида свинца, полученного из наиболее универсальной, широко применяемой исследователями плюмбитной системы, эта величина для граней (111), (110), (1010) соответственно равна 1.19; 1.07; 1.97 Дж \cdot м $^{-2}$. В связи с этим можно предположить, что подстановка различных значений поверхностной энергии сульфидов металлов σ , соответствующих той или иной кристалло-

графической грани, требует изменения начальной концентрации соли C_n для обеспечения критического пересыщения $\Delta_{кр}$, что, в свою очередь, оказывает влияние на морфологию осаждаемых пленок. Наибольшую вероятность возникновения зародышей имеют зародыши с наименьшей энергией границы раздела зародыш–подложка, что наглядно демонстрирует рис. 4.4.

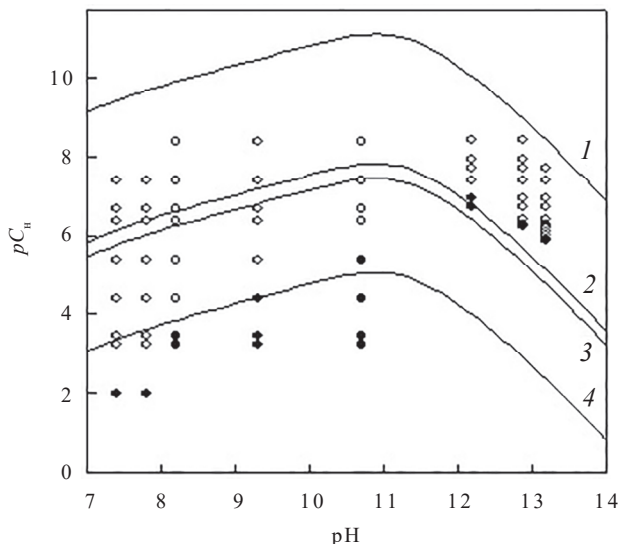


Рис. 4.4. Граничные условия образования PbS в системе $PbAc_2-NaOH-N_2H_4CS$ при температуре 298 К. Расчет проведен по уравнению (4.37) без учета кристаллического фактора (1) и по уравнению (4.102) с учетом кристаллического фактора для грани [111] (2), для граней [110] (3), [1010] (4). На рисунке обозначены условия отсутствия (o) и образования (•) осадка PbS в течение 24 ч с момента приготовления реакционной смеси

Задание на курсовую работу

В соответствии с вариантом задания на курсовую работу (прил. 4.1, табл. 1) оценить возможность гидрохимического синтеза твердого раствора на основе халькогенидов изовалентных металлов, указанных в задании, при использовании двух различных халькогенизаторов. Расчет граничных условий образования индивидуальных халькогенидов металлов, составляющих твердый раствор, провести в реакционных системах указанного состава в зависимости от рН. Проанализировать степень влияния природы используемых халькогенизаторов, а также изменение концентраций всех компонентов, указанных в задании системы, на возможность осаждения как индивидуальных халькогенидов металлов, так и твердого раствора на их основе.

При выполнении задания необходимо воспользоваться исходными данными и упрощениями, перечисленными ниже:

- 1) в каждой заданной реакционной системе содержатся соли металлов, являющиеся источниками ионов металлов, необходимых для получения указанного в задании твердого раствора;
- 2) в каждой реакционной системе содержатся халькогенизаторы, являющиеся источником халькогенид-ионов X^{2-} , необходимых для получения указанного в задании твердого раствора;
- 3) анализ ионных равновесий в растворе проводится при комнатной температуре ($T = 298 \text{ K}$) и атмосферном давлении $p = 1 \text{ атм}$;
- 4) межчастичные электростатические взаимодействия не учитываются (коэффициенты активности всех частиц принимаются равными единице).

Теоретическая часть курсовой работы должна содержать следующую информацию об указанном в задании твердом растворе и составляющих его индивидуальных халькогенидах:

- 1) кристаллохимические и электрофизические свойства, функциональные (полупроводниковые, пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрические, магнитные, оптические, сорбционные и т. п.) свойства. Оценка факторов изоморфной смесимости индивидуальных халькогенидов: соотношение радиусов взаимозамещающихся ионов (правило Гольд-

шмидта–Юм-Розери), сходство природы межатомной связи, изоструктурность кристаллов, изовалентность компонентов. Фазовая диаграмма состояния системы, включающая в качестве компонентов индивидуальные халькогениды металлов;

2) области применения (указать, какими свойствами они обусловлены);

3) методы получения как индивидуальных халькогенидов металлов, так и твердого раствора на их основе;

4) основы гидрохимического метода синтеза, его преимущества и недостатки.

Практическая часть курсовой работы включает в себя расчет и анализ граничных условий образования без учета и с учетом кристаллизационного фактора индивидуальных халькогенидов металлов, составляющих твердый раствор, а также определение области их совместного осаждения в каждой из предлагаемых в задании реакционных систем в зависимости от pH (8–14). Необходимо привести граничные условия образования примесных соединений: цианамид (если используется в качестве халькогенизатора тию-, селенокарбамид) и гидроксида металла для начальных условий процесса химического осаждения. Следует определить, каким образом оказывают влияние изменение вида изначально используемого халькогенизатора и концентраций компонентов реакционной смеси на возможность осаждения твердой фазы.

Расчеты целесообразно проводить в следующей последовательности:

1. Используя реакционную смесь, соответствующую первой системе (прил. 4.1, табл. 1), рассчитать граничные условия получения твердой фазы для каждого халькогенида металла, образующего твердый раствор, с учетом следующих рекомендаций:

1.1. Определить все возможные комплексные соединения металлов с учетом используемых в заданной реакционной системе комплексообразующих агентов.

1.2. Найти и занести в табл. 1 прил. 4.2 необходимые для расчета исходные данные: произведения растворимости заданных халькогенидов, а также возможных примесных соединений (цианамидов

и гидроксидов металлов) и константы нестойкости образующихся в заданной системе комплексов металлов, которые можно взять в справочных табл. 2, 3 прил. 4.1.

1.3. Провести расчет долевой концентрации незакомплексованных ионов металлов от pH в диапазоне 8–14 с шагом 1 с использованием заданных концентраций участвующих в комплексобразовании веществ, известных констант автопротолиза воды и констант нестойкости образующихся комплексов; вычислить отрицательный логарифм полученных значений $\alpha_{Me^{n+}}$; занести полученные результаты в табл. 2, 3 или 5 прил. 4.2 в зависимости от указанного в задании халькогенизатора.

1.4. Вычислить значения концентраций ионов гидроксония в зависимости от pH и рассчитать показатели, связывающие ступенчатые константы ионизации и различные значения pH; для удобства расчетов предлагается прологарифмировать показатели β_X , $\beta_{\text{ц}}$, β_{HAc} и β_{NH_3} , полученные значения занести в табл. 2, 3 или 5 прил. 4.2.

Если процесс осаждения халькогенидов металлов проходит из растворов тию-, селенокарбамида, то необходимо дополнительно определить соотношения β_X к $\beta_{\text{ц}}$ и $\beta_{\text{ц}}$ к β_X , полученные результаты записать в табл. 2 прил. 4.2.

1.5. Рассчитать значения $pC_{\text{н}}$ халькогенида металла с учетом и без учета кристаллизационного фактора, руководствуясь соответствующими уравнениями; для расчета $pC_{\text{н}}$ с учетом кристаллизационного фактора необходимые константы (удельная поверхностная энергия на границе фаз (σ), радиус зародыша критического размера ($r_{\text{кр}}$)) найти в соответствующем разделе данного учебного пособия и взять среднее значение из указанного диапазона; результаты занести в табл. 4, 5 прил. 4.2 в зависимости от заданного халькогенизатора.

1.6. Рассчитать значения $pC_{\text{н}}$ цианамида (если в качестве халькогенизатора используется тию-, селенокарбамид) и гидроксида металла; если же осаждение проходит с использованием тиюацетамида или селеносульфата натрия, то необходимо определить лишь граничные условия образования гидроксидной фазы. Результаты занести в табл. 4, 5 прил. 4.2 в зависимости от природы халькогенизатора.

1.7. Результаты расчета ионных равновесий в интервале $\text{pH} = 8\text{--}14$ с шагом 1 в системе № 1 представить в виде графической зависимости $\text{pC}_n = f(\text{pH})$, характеризующей граничные условия образования Me_mX_n , $\text{Me}_m(\text{CN}_2)_n$ и $\text{Me}(\text{OH})_n$.

1.8. Проанализировать полученные результаты, обратив внимание на следующее: образование каких соединений происходит при заданном составе реакционной смеси, в каком диапазоне pH формируется та или иная фаза, оказывает ли влияние на возможность образования халькогенида гидроксид металла, предположить механизм формирования Me_mX_n .

2. Рассчитать граничные условия образования отдельно для каждого халькогенида металла, образующего твердый раствор, с учетом концентрационного состава реакционной смеси, соответствующего системе № 2, выполнив пункты «а» – «з».

3. Определить области совместного осаждения заданного твердого раствора при осаждении различными халькогенизаторами:

3.1. Проанализировать влияние изменения природы используемого халькогенизатора на возможность осаждения твердого раствора. Для более наглядного сравнения графики, характеризующие потенциальные условия совместного осаждения халькогенидов металлов при осаждении двумя указанными в задании халькогенизаторами, желательно разместить рядом.

3.2. При определении условий образования твердого раствора на основе халькогенидов металлов необходимо построить в одних координатах зависимости $\text{pC}_n = f(\text{pH})$ для каждого халькогенида металла, найти потенциальную область их совместного осаждения и заштриховать ее. Одновременно на график нанести кривые, соответствующие граничным условиям образования халькогенидов с учетом кристаллизационного фактора, цианамидов и гидроксидов соответствующих металлов.

3.3. Выводы по полученным результатам должны содержать оценку возможности осаждения твердого раствора тем или иным халькогенизатором, предполагаемый механизм формирования твердой фазы, а также сравнительный анализ влияния вида халькогенизатора на область образования твердого раствора.

4. Оценить влияние изменения исходных концентраций компонентов реакционной смеси (прил. 4.1, табл. 1) на возможность образования твердой фазы индивидуальных халькогенидов металлов:

4.1. Для определения степени влияния изменения концентрации того или иного реагента провести расчеты согласно, пп. 1.1–1.6. При этом значения концентраций оцениваемого компонента следует брать из последней колонки табл. 1 прил. 4.1, в то время как концентрации остальных веществ оставлять фиксированными, равными исходным.

4.2. Результаты расчета ионных равновесий в интервале $\text{pH} = 8\text{--}14$ с шагом 1,0 следует представить в виде графических зависимостей $\text{pC}_{\text{н}} = f(\text{pH})$, характеризующих граничные условия образования халькогенида как без учета, так и с учетом кристаллизационного фактора, а также цианамида и гидроксида металла при исходной и двух заданных концентрациях изменяемого компонента.

4.3. Проанализировать полученные графические зависимости, описав, влияет ли изменение количества введенного в реакционную смесь вещества на формирование как халькогенида металла, так и примесных фаз (цианамида и гидроксида).

4.4. Оценку влияния остальных компонентов реакционной смеси провести аналогично – согласно пп. 4.1.–4.3. Если один из металлов образует комплексы сразу с двумя комплексообразующими агентами, тогда необходимо рассчитать граничные условия образования его халькогенида с учетом изменения концентрации второго лиганда, при этом концентрацию первого оставить равной исходной, так же как и концентрации других компонентов системы. При оценке степени влияния концентрации халькогенизатора необходимо построить две графические зависимости $\text{pC}_{\text{н}} = f(\text{pH})$ для каждого индивидуального халькогенида металла.

5. Определить степень влияния изменения исходных концентраций компонентов реакционной смеси на возможность совместного осаждения индивидуальных халькогенидов металлов.

5.1. Оценить степень влияния изменения концентраций входящих в состав реакционной смеси компонентов на возможность образования твердого раствора путем анализа графических зависи-

мостей $pC_{\text{и}} = f(\text{pH})$. На графике должны быть показаны граничные условия образования для одного из халькогенидов металлов при исходном составе реакционной смеси (одна кривая); для другого металла нужно привести зависимости для исходного, а также измененных, согласно заданию, составов реакционной смеси (три кривые). Кривые, соответствующие граничным условиям образования халькогенидов металлов, привести при этом с учетом кристаллизационного фактора. Найти потенциальную область совместного осаждения обоих халькогенидов металлов и заштриховать ее.

5.2. Сделать вывод о том, каким образом влияет изменение концентрации комплексообразующего агента на возможность образования твердого раствора.

5.3. Для оценки влияния изменения концентрации халькогенизатора на область образования твердого раствора графическую зависимость строить не нужно.

Требования к оформлению курсовой работы

Курсовая работа представляется преподавателю на проверку в виде сброшюрованной рукописи. Текст располагается на одной стороне листа формата А4. Все страницы должны иметь сквозную нумерацию.

Требования к оформлению титульного листа и задания для курсовой работы даны в прил. 4.3. Работа должна начинаться с оглавления, затем на отдельной странице следует задание на курсовую работу с указанием рассматриваемых реакционных систем.

Теоретическая часть (часть 1) должна представлять собой краткий реферат (не более 10–20 с машинописного текста) с изложением основного теоретического материала, используемого в курсовой работе.

Расчетную часть (часть 2) удобно разбить на разделы (2.1, 2.2, 2.3...) в соответствии с количеством указанных в задании исследуемых реакционных систем. Уравнения записываются отдельной строкой и нумеруются. Рекомендуются сквозная нумерация уравнений и формул.

Для заданной реакционной системы необходимо привести хотя бы по одному примеру расчета долевых концентраций незакомплексованных ионов металла ($\alpha_{Me^{n+}}$); показателей, связывающих ступенчатые константы ионизации H_2X (β_X), H_2CN_2 (β_{CN}) (если образуется цианамид), HAc (β_{HAc}), NH_3 (β_{NH_3}) и значения pH; граничных условий образования твердой фазы халькогенидов, цианамидов (если образуется) и гидроксида металлов каждого халькогенида при одном-двух значениях pH с подстановкой в формулы справочных значений термодинамических констант. Остальные данные следует привести в виде таблиц, которые должны быть пронумерованы и иметь название. В тексте курсовой работы обязательно ссылка на каждую таблицу (например, «Данные расчета приведены в табл. 2»).

Графики нужно строить с использованием компьютерной техники в удобном для дальнейшей работы масштабе. Размер графика должен быть достаточным для удобства его чтения.

В тексте курсовой работы обязательно должна быть ссылка на каждый рисунок (например, «Данные расчета представлены в виде графика на рис. 2»). После ссылки в тексте на рисунок необходимо провести его анализ.

Все рисунки и таблицы должны иметь сквозную нумерацию.

В конце курсовой работы формулируются выводы.

На все приведенные литературные источники в тексте курсовой работы обязательно должны быть ссылки (например, «Справочные данные взяты из работы [2]»).

Работа завершается общим списком литературы.

Приложение 4.1

Т а б л и ц а 1

Варианты заданий на курсовую работу

№ варианта	Твердый раствор	№ системы	Компоненты реакционной смеси, содержащиеся в водном растворе	Исходный состав реакци- онной смеси, моль/л	Заданные значения концентраций компонентов системы, моль/л
1	CdS–PbS	1	CdCl ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂ NH ₄ OH Na ₃ Cit N ₂ H ₄ CS (тиокарбамид)	4.0 0.3 0.6	1.5; 8.0 0.05; 0.7 0.1; 3.0
		2	CdCl ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂ NH ₄ OH Na ₃ Cit CH ₃ CSNH ₂ (тиоацетамид)	4.0 0.3 0.6	– – –
2	ZnSe–PbSe	1	Zn(NO ₃) ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂ C ₂ H ₈ N ₂ (этилендиамин) CH ₃ COONa N ₂ H ₄ CSe (селено- карбамид)	0.2 0.5 0.75	– – –
		2	Zn(NO ₃) ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂ C ₂ H ₈ N ₂ (этилендиамин) CH ₃ COONa Na ₂ SeSO ₃ (селеносульфат натрия)	0.2 0.35 0.75	0.05; 0.95 0.05; 0.8 0.1; 4.0
3	Cu ₂ S–Ag ₂ S	1	CuCl ₂ ; AgNO ₃ NH ₄ OH NaI N ₂ H ₄ CS (тиокарбамид)	0.7 0.15 0.7	– – –
		2	CuCl ₂ ; AgNO ₃ NH ₄ OH	0.7	0.06; 2.5

Продолжение табл. 1

№ варианта	Твердый раствор	№ системы	Компоненты реакционной смеси, содержащиеся в водном растворе	Исходный состав реакци- онной смеси, моль/л	Заданные значения концентраций компонентов системы, моль/л
			NaI CH ₃ CSNH ₂ (тиоацетамид)	0.15 0.7	0.03; 0.7 0.1; 3.5
4	SnSe–PbSe	1	SnCl ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂	1.0 0.5 0.65	0.1; 5.5 0.05; 3.0 0.1; 4.5
			Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ (тарtrat натрия)		
			ЭДТА		
		2	N ₂ H ₄ CSe (селенокарбамид)	1.0 0.5 0.65	— — —
SnCl ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂					
Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ (тарtrat натрия)					
5	ZnS–PbS	1	ЭДТА	2.0 0.45 0.8	0.4; 6.0 0.09; 1.0 0.1; 5.0
			Na ₂ SeSO ₃ (селеносульфат натрия)		
			N ₂ H ₄ CS (тиокарбамид)		
		2	Zn(NO ₃) ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂	2.0 0.45 0.8	— — —
NH ₄ OH					
Na ₃ Cit					
6	CdSe–PbSe	1	CH ₃ CSNH ₂ (тиоацетамид)	1.5 0.5 0.77	— — —
			CdCl ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂		
			C ₂ H ₈ N ₂ (этилендиамин)		
		2	CH ₃ COONa	1.5	0.08; 4.0
N ₂ H ₄ CSe (селенокарбамид)					
CdCl ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂					

Продолжение табл. 1

№ варианта	Твердый раствор	№ системы	Компоненты реакционной смеси, содержащиеся в водном растворе	Исходный состав реакци- онной смеси, моль/л	Заданные значения концентраций компонентов системы, моль/л
			CH ₃ COONa Na ₂ SeSO ₃ (селеносульфат натрия)	0.5 0.77	0.04; 4.5 0.1; 4.5
7	SnS–PbS	1	SnCl ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂		
			Na ₃ Cit	2.0	—
			C ₂ H ₈ N ₂ (этилендиамин)	3.5	—
			N ₂ H ₄ CS (тиокарбамид)	0.64	—
		2	SnCl ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂		
			Na ₃ Cit	2.0	0.05; 6.5
8	Cu ₂ Se–Ag ₂ Se	1	CuCl ₂ ; AgNO ₃		
			NaSCN (роданид натрия)	1.5	0.05; 4.5
			C ₂ H ₈ N ₂ (этилендиамин)	3.5	0.8; 8.5
			N ₂ H ₄ CSe (селенокарбамид)	0.8	0.1; 5.5
		2	CuCl ₂ ; AgNO ₃		
			NaSCN (роданид натрия)	1.5	—
9	CdS–PbS	1	CdCl ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂		
			ЭДТА	0.6	0.05; 2.8
			CH ₃ COONa	1.0	0.1; 3.5
			N ₂ H ₄ CS (тиокарбамид)	0.73	0.1; 5.1
		2	CdCl ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂		
			ЭДТА	0.6	—
10	PbS–SnS	1	PbCl ₂ ; SnCl ₂		
			NaSCN (роданид натрия)	1.5	—
			C ₂ H ₈ N ₂ (этилендиамин)	3.5	—
			CH ₃ CSNH ₂ (тиоацетамид)	0.64	—
		2	PbCl ₂ ; SnCl ₂		
			NaSCN (роданид натрия)	1.5	—

Продолжение табл. 1

№ варианта	Твердый раствор	№ системы	Компоненты реакционной смеси, содержащиеся в водном растворе	Исходный состав реакци- онной смеси, моль/л	Заданные значения концентраций компонентов системы, моль/л
10	ZnSe–PbSe	1	Zn(NO ₃) ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂ NH ₄ OH ЭДТА N ₂ H ₄ CSe (селено- карбамид)	1.5 1.0 0.6	— — —
		2	Zn(NO ₃) ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂ NH ₄ OH ЭДТА Na ₂ SeSO ₃ (селеносульфат натрия)	1.5 1.0 0.64	0.3; 5.5 0.05; 4.5 0.1; 4.0
		1	CuCl ₂ ; AgNO ₃ NH ₄ OH NaSCN (роданид натрия) N ₂ H ₄ CS (тиокарбамид)	2.0 1.75 0.8	— — —
		2	CuCl ₂ ; AgNO ₃ NH ₄ OH NaSCN (роданид натрия) CH ₃ CSNH ₂ (тиоацетамид)	2.0 1.75 0.8	0.1; 6.0 0.08; 4.5 0.1; 5.0
12	SnSe–PbSe	1	SnCl ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂ ЭДТА Na ₃ Cit N ₂ H ₄ CSe (селено- карбамид)	1.0 0.5 0.9	0.03; 3.5 0.05; 1.1 0.1; 4.5
		2	SnCl ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂ ЭДТА Na ₃ Cit Na ₂ SeSO ₃ (селеносульфат натрия)	1.0 0.5 0.9	— — —

Окончание табл. 1

№ варианта	Твердый раствор	№ системы	Компоненты реакционной смеси, содержащиеся в водном растворе	Исходный состав реакци- онной смеси, моль/л	Заданные значения концентраций компонентов системы, моль/л
13	ZnS–PbS	1	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1.5	0.1; 4.5
			ЭДТА	0.4	0.05; 1.5
			Na_3Cit	0.7	0.1; 5.5
		2	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1.5	–
			ЭДТА	0.4	–
			Na_3Cit	0.7	–
			CH_3CSNH_2 (тиоацетамид)		
14	CdSe–PbSe	1	CdCl_2 ; $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	5.0	–
			NH_4OH	2.0	–
			CH_3COONa	0.75	–
			$\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}$ (селенокарбамид)		
		2	CdCl_2 ; $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	5.0	1.0; 9.5
			NH_4OH	2.0	0.5; 4.5
			Na_2SeSO_3 (селеносульфат натрия)	0.75	0.1; 5.0
15	SnS–PbS	1	SnCl_2 ; $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	2.0	–
			$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtrat натрия)	1.5	–
			ЭДТА	0.8	–
		2	SnCl_2 ; $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	2.0	0.1; 4.5
			$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtrat натрия)	1.5	0.05; 4.0
			ЭДТА	0.8	0.1; 5.0
			CH_3CSNH_2 (тиоацетамид)		

Т а б л и ц а 2

**Произведения растворимости халькогенидов,
цианамидов и гидроксидов металлов**

№ п/п	Соединение	ПР	рПР
1	Сульфид серебра, Ag_2S	$6.3 \cdot 10^{-50}$	49.20
2	Селенид серебра, Ag_2Se	$1.25 \cdot 10^{-59}$	58.90
3	Гидроксид серебра, AgOH	$5.0 \cdot 10^{-3}$	2.30
4	Цианамид серебра, Ag_2CN_2	$4 \cdot 10^{-24}$	23.40
5	Сульфид висмута, Bi_2S_3	$1 \cdot 10^{-97}$	97.0
6	Гидроксид висмута, $\text{Bi}(\text{OH})_3$	$3.2 \cdot 10^{-32}$	31.5
7	Сульфид кадмия, CdS	$1.6 \cdot 10^{-28}$	27.8
8	Селенид кадмия, CdSe	$1.69 \cdot 10^{-35}$	34.77
9	Гидроксид кадмия, $\text{Cd}(\text{OH})_2$	$2.2 \cdot 10^{-14}$	13.66
10	Цианамид кадмия, CdCN_2	$7.9 \cdot 10^{-15}$	14.10
11	Сульфид меди (I), Cu_2S	$2.5 \cdot 10^{-48}$	47.60
12	Сульфид меди (II), CuS	$6.3 \cdot 10^{-36}$	35.20
13	Селенид меди (I), Cu_2Se	$1.58 \cdot 10^{-61}$	60.80
14	Селенид меди (II), CuSe	$1.0 \cdot 10^{-49}$	49.00
15	Гидроксид меди (I), CuOH	$2.0 \cdot 10^{-15}$	14.70
16	Гидроксид меди (II), $\text{Cu}(\text{OH})_2$	$2.2 \cdot 10^{-20}$	19.66
17	Цианамид меди (I), Cu_2CN_2	$1.6 \cdot 10^{-24}$	23.80
18	Цианамид меди (II), CuCN_2	$3.5 \cdot 10^{-19}$	18.45
19	Сульфид галлия, $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$	$2.0 \cdot 10^{-77}$	76.7
20	Селенид галлия, Ga_2Se_3	$2.24 \cdot 10^{-84}$	83.65
21	Гидроксид галлия, $\text{Ga}(\text{OH})_3$	$7.08 \cdot 10^{-36}$	35.15
22	Сульфид ртути, HgS (красный)	$4.0 \cdot 10^{-53}$	52.40

№ п/п	Соединение	ПР	рПР
23	Сульфид ртути, HgS (черный)	$1.6 \cdot 10^{-52}$	51.8
24	Селенид ртути, HgSe	$1.0 \cdot 10^{-59}$	59.0
25	Гидроксид ртути, Hg(OH) ₂	$4.26 \cdot 10^{-16}$	15.37
26	Цианамид ртути, HgCN ₂	$7.9 \cdot 10^{-29}$	28.1
27	Сульфид индия, In ₂ S ₃	$5.75 \cdot 10^{-74}$	73.24
28	Селенид индия, In ₂ Se ₃	$1.0 \cdot 10^{-93}$	93.0
29	Гидроксид индия, In(OH) ₃	$1.21 \cdot 10^{-37}$	36.92
30	Сульфид марганца (II), MnS (телесного цвета)	$2.5 \cdot 10^{-10}$	9.60
31	Сульфид марганца (II), MnS (зеленый)	$2.5 \cdot 10^{-13}$	12.60
32	Селенид марганца (II), MnSe	$1.78 \cdot 10^{-12}$	11.75
33	Гидроксид марганца (II), Mn(OH) ₂	$1.9 \cdot 10^{-13}$	12.72
34	Сульфид свинца, PbS	$2.5 \cdot 10^{-27}$	26.60
35	Селенид свинца, PbSe	$1.0 \cdot 10^{-38}$	38.0
36	Гидроксид свинца, Pb(OH) ₂	$6.57 \cdot 10^{-16}$	15.18
37	Цианамид свинца, PbCN ₂	$3.16 \cdot 10^{-14}$	13.50
38	Сульфид олова (II), SnS	$2.5 \cdot 10^{-27}$	26.6
39	Селенид олова (II), SnSe	$3.55 \cdot 10^{-37}$	36.45
40	Гидроксид олова (II), Sn(OH) ₂	$6.3 \cdot 10^{-27}$	26.2
41	Сульфид цинка, ZnS (сфалерит)	$1.6 \cdot 10^{-24}$	23.80
42	Сульфид цинка, ZnS (вюрцит)	$2.5 \cdot 10^{-22}$	21.60
43	Селенид цинка, ZnSe	$1.0 \cdot 10^{-31}$	31.0
44	Гидроксид цинка, Zn(OH) ₂	$1.4 \cdot 10^{-17}$	16.86
45	Цианамид цинка, ZnCN ₂	$7.9 \cdot 10^{-15}$	14.1

Т а б л и ц а 3

**Показатели констант нестойкости комплексных ионов металлов
при 298 К**

Комплексо- образователь	pK_{n1}	$pK_{n1,2}$	$pK_{n1,2,3}$	pK_{n1-4}	pK_{n1-5}	pK_{n1-6}	Источник
Аммиачные комплексы (NH_3)							
Ag^+	3.32	7.24	—	—	—	—	
Cd^{2+}	2.51	4.47	5.77	6.56	6.26	4.56	
Cu^+	5.93	10.86	—	—	—	—	
Cu^{2+}	3.99	7.33	10.06	12.03	11.43	8.9	
Hg^{2+}	8.8	17.5	18.5	19.3	—	—	
Mn^{2+}	0.8	1.3	?	?	?	9(?)	
Zn^{2+}	2.18	4.43	6.93	9.08	9.46	12.75	
Комплексы с гидроксиламином (NH_2OH)							
Ag^+	1.9	4.9	—	—	—	—	
Cu^{2+}	2.4	4.1	—	—	—	—	
Mn^{2+}	0.5	—	—	—	—	—	
Pb^{2+}	0.78	2.18	—	—	—	—	
Zn^{2+}	0.40	1.01	—	—	—	—	
Гидроксокомплексы (OH^-)							
Ag^+	2.30	4.0	5.2	—	—	—	
Bi^{3+}	12.91	24.0	33.14	34.2	—	—	
Cd^{2+}	3.92	7.65	8.7	8.65	—	—	
Cu^+	6.0	—	—	—	—	—	
Cu^{2+}	6.0	10.7	14.2	16.4	—	—	
Ga^{3+}	11.44	22.18	31.78	34.3	38.0	40.3	

Продолжение табл. 3

Комплексо- образователь	pK_{n1}	$pK_{n1,2}$	$pK_{n1,2,3}$	pK_{n1-4}	pK_{n1-5}	pK_{n1-6}	Источник
Hg ²⁺	10.60	21.83	20.9	—	—	—	
In ³⁺	10.0	20.18	29.6	33.93	—	—	
Mn ²⁺	3.41	5.8	7.2	7.7	—	—	
Pb ²⁺	7.52	10.54	13.95	16.3	—	—	
Sn ²⁺	11.60	20.94	25.39	—	—	—	
Zn ²⁺	6.04	11.1	13.6	14.8	—	—	

Иодидные комплексы (I⁻)

Ag ⁺	6.58	11.74	13.68	13.10	—	—	
Bi ³⁺	2.89	?	?	14.95	16.80	19.1	
Cd ²⁺	2.17	3.67	4.34	5.35	5.15	—	
Cu ⁺	?	8.85	—	—	—	—	
Hg ²⁺	12.87	23.82	27.60	29.83	—	—	
In ³⁺	1.64	2.56	2.48	—	—	—	
Pb ²⁺	1.26	2.80	3.42	3.92	—	—	
Zn ²⁺	-0.47	-1.53	1.26	-0.51	—	—	

Роданидные комплексы (SCN⁻)

Ag ⁺	4.75	8.23	9.45	9.67	—	—	
Bi ³⁺	1.15	2.26	—	3.41	—	4.23	
Cd ²⁺	1.74	2.40	2.3	2.91	—	—	
Cu ⁺	?	12.11	9.90	10.05	9.59	9.27	
Cu ²⁺	2.30	3.65	5.19	6.52	—	—	
Hg ²⁺	—	17.60	20.40	21.20	—	—	

Продолжение табл. 3

Комплексо- образователь	pK_{n1}	$pK_{n1,2}$	$pK_{n1,2,3}$	pK_{n1-4}	pK_{n1-5}	pK_{n1-6}	Источник
Pb^{2+}	1.09	2.52	1.90	0.85	—	—	
Zn^{2+}	1.57	1.56	1.51	3.02	—	—	

Хлоридные комплексы (Cl^-)

Ag^+	3.04	5.04	5.04	5.30	—	—	
Bi^{3+}	2.43	4.7	5.0	5.6	6.1	6.42	
Cd^{2+}	2.05	2.60	2.4	1.7	—	—	
Cu^+	?	5.35	5.63	—	—	—	
Cu^{2+}	0.07	−0.57	−2.1	—	—	—	
Hg^{2+}	6.74	13.22	14.17	15.22	—	—	
In^{3+}	10	1.5	1.55	1.35	—	—	
Mn^{3+}	0.95	—	—	—	—	—	
Pb^{2+}	1.62	2.44	2.04	1.0	—	—	
Sn^{2+}	1.51	2.24	2.03	1.48	—	—	
$SnOH^+$	1.04	—	—	—	—	—	
Zn^{2+}	−0.19	0.18	−1.4	−1.52	—	—	

Ацетатные комплексы (Ac^- , CH_3COO^-)

Ag^+	0.73	0.64	—	—	—	—	
Cd^{2+}	1.30	2.28	2.42	2.00	—	—	
Cu^{2+}	2.23	3.63	—	—	—	—	
Hg^{2+}	5.55	9.30	13.28	17.01	—	—	
In^{3+}	3.50	5.95	7.90	9.08	—	—	
Mn^{2+}	1.40	—	—	—	—	—	

Продолжение табл. 3

Комплексо- образователь	pK_{n1}	$pK_{n1,2}$	$pK_{n1,2,3}$	pK_{n1-4}	pK_{n1-5}	pK_{n1-6}	Источник
Pb^{2+}	2.68	4.08	6.48	8.58	—	—	
Zn^{2+}	1.57	2.38	—	—	—	—	

Тартратные комплексы $[Tart^{2-}, (CHON)_2(COO)_2^{2-}]$

Bi^{3+}	2.54	—	—	—	—	—	
Cu^{2+}	3.00	5.11	5.76	6.20	—	—	
In^{3+}	4.48	—	—	—	—	—	
Mn^{2+}	1.44	—	—	—	—	—	
Pb^{2+}	2.92	—	—	—	—	—	
Sn^{2+}	5.2	9.9	—	—	—	—	
Zn^{2+}	3.31	5.16	—	—	—	—	

Цитратные комплексы $[Cit^{3-}, (CH_2)_2C(OH)(COO)_3^{3-}]$

Cd^{2+}	5.36	—	—	—	—	—	
$CdOH^+$	9.3	—	—	—	—	—	
Cu^{2+}	5.90	—	—	—	—	—	
Hg^{2+}	10.9	—	—	—	—	—	
In^{3+}	6.18	—	—	—	—	—	
Mn^{2+}	3.72	—	—	—	—	—	
Pb^{2+}	4.34	6.08	6.97	—	—	—	
$PbOH^+$	13.7	—	—	—	—	—	
Sn^{2+}	7.37	12.8	—	—	—	—	
$SnOH^+$	12.56	—	—	—	—	—	
Zn^{2+}	4.98	—	—	—	—	—	

Окончание табл. 3

Комплексо- образователь	pK_{n1}	$pK_{n1,2}$	$pK_{n1,2,3}$	pK_{n1-4}	pK_{n1-5}	pK_{n1-6}	Источник
----------------------------	-----------	-------------	---------------	-------------	-------------	-------------	----------

Комплексы с этилендиамином $[En, (CH_2)_2(NH_2)_2]$

Ag^+	4.7	7.7	—	—	—	—	
Cd^{2+}	5.63	10.22	12.29	—	—	—	
Cu^+	10.8	—	—	—	—	—	
Cu^{2+}	10.76	20.13	—	—	—	—	
Hg^{2+}	23.42	—	—	—	—	—	
Mn^{2+}	2.73	4.79	5.67	—	—	—	
Pb^{2+}	7.0	8.45	—	—	—	—	
Zn^{2+}	5.92	11.07	12.93	—	—	—	

Этилендиаминтетраацетатные комплексы (ЭДТА)
 $[Y^{4-}, (OOCCH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2COO)_2^+]$

Ag^+	7.32	—	—	—	—	—	
Bi^{3+}	27.4	—	—	—	—	—	
Cd^{2+}	16.46	—	—	—	—	—	
Cu^{2+}	18.80	—	—	—	—	—	
Ga^{3+}	20.5	—	—	—	—	—	
Hg^{2+}	21.8	—	—	—	—	—	
In^{3+}	25.3	—	—	—	—	—	
Mn^{2+}	14.04	—	—	—	—	—	
Pb^{2+}	18.04	—	—	—	—	—	
Sn^{2+}	18.30	—	—	—	—	—	
Zn^{2+}	16.26	—	—	—	—	—	

Т а б л и ц а 4

**Термодинамические константы ионизации некоторых соединений
при 298 К**

Соединение	K	pK
Тиокарбамид, N_2H_4CS	$3.2 \cdot 10^{-23}$	22.48
Селенокарбамид, N_2H_4CSe	$9 \cdot 10^{-29}$	28.05
Тиоацетамид, CH_3CSNH_2	$1 \cdot 10^{-6}$	6
Селеносульфат натрия, Na_2SeSO_3	$4.68 \cdot 10^{-26}$	25.33
Сероводород, H_2S		
$k_{HS^-}^1$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	6.99
$k_{H_2S}^{1,2}$	$1.32 \cdot 10^{-20}$	19.88
Селеноводород, H_2Se		
$k_{HSe^-}^1$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	3.89
$k_{H_2Se}^{1,2}$	$1.29 \cdot 10^{-15}$	14.89
Цианамид, H_2CN_2		
$k_{HCN_2^-}^1$	$4.7 \cdot 10^{-11}$	10.33
$k_{H_2CN_2}^{1,2}$	$3.02 \cdot 10^{-22}$	21.52
Уксусная кислота, CH_3COOH		
k_{HAc}^1	$1.74 \cdot 10^{-5}$	4.76
Аммиак, NH_3		
$k_{NH_3}^1$	$1.76 \cdot 10^{-5}$	4.755
Вода, H_2O		
K_w	$1.0 \cdot 10^{-14}$	14.00

Приложение 4.2

Т а б л и ц а 1

Исходные данные для расчета условий гидрохимического осаждения халькогенида, цианамида и гидроксида металла

Соединение (комплексный ион)	pПР	pK_n	K_n

Т а б л и ц а 2

Результаты расчета долевых концентраций незакомплексованных ионов металла и показателей β_X и β_n при осаждении тию-, селенокарбамидом

pH	$[H_3O^+]$	$\alpha_{Me^{n+}}$	$p\alpha_{Me^{n+}}$	β_X	$p\beta_X$	β_n	$p\beta_n$	$p\beta_n/p\beta_X$

Т а б л и ц а 3

Результаты расчета долевых концентраций незакомплексованных ионов металла и показателей β_S , β_{HAc} и β_{NH_3} при осаждении тиюацетамидом

pH	$[H_3O^+]$	$\alpha_{Me^{n+}}$	$p\alpha_{Me^{n+}}$	β_S	$p\beta_S$	β_{HAc}	$p\beta_{HAc}$	β_{NH_3}	$p\beta_{NH_3}$

Т а б л и ц а 4

Результаты расчета pC_n при осаждении халькогенида металла тию-, селенокарбамидом или тиюацетамидом

pH	$pC_n(Me_m X_n)$	$pC_n(Me_m(CN_2)_n)$	$pC_n(Me(OH)_n)$

Т а б л и ц а 5

Результаты расчета граничных условий образования селенида и гидроксида кадмия pC_n при осаждении селеносульфатом натрия

pH	$[H_3O^+]$	$\alpha_{Me^{n+}}$	$p\alpha_{Me^{n+}}$	β_{Se}	$p\beta_{Se}$	$pC_n(Me_m Se_n)$	$pC_n(Me(OH)_n)$

Приложение 4.3



**Уральский
федеральный
университет**
имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего образования

«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»
Химико-технологический институт
Кафедра _____

Задание на курсовую работу

Студент _____

Группа _____

Специальность/направление подготовки _____

1. Тема курсового проекта/работы

2. Содержание проекта/работы, в том числе состав графических работ и расчетов

3. Дополнительные сведения

4. План выполнения курсовой работы

Наименование этапов проектной работы	Сроки	Примечания	Отметка о выполнении

Руководитель _____

И. О. Фамилия



**Уральский
федеральный
университет**
имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего образования

«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»
Химико-технологический институт
Кафедра _____

Оценка _____

Руководитель курсового
проектирования _____

Члены комиссии _____

Дата защиты _____

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА о курсовой работе

по теме: _____

Студент _____
(ФИО) _____ (Подпись)

Группа: _____

Екатеринбург
Год

Глава 5

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

5.1. Гидрохимический синтез фоточувствительных пленок сульфида свинца в присутствии галогенидов аммония (лабораторная работа 1)

Получив известность более 130 лет назад благодаря исследованиям Дж. Рейнольдса, метод химического осаждения тонких пленок сульфидов металлов нашел широкое практическое применение в современной промышленности и приборостроении. При этом, если оценивать преимущества данного метода по сравнению с другими тонкопленочными технологиями, нельзя не отметить его высокую производительность и экономичность, простоту технологического оформления, возможность нанесения пленок на поверхности сложной формы и различной природы, а также возможность легирования осаждаемого слоя органическими ионами или молекулами, не допускающими высокотемпературный нагрев.

Важное место среди полупроводниковых материалов занимает сульфид свинца PbS ввиду разнообразия и специфичности его свойств. Так, обладая значительным коэффициентом поглощения, а также наиболее высокой из известных веществ фоточувствительностью в видимой и ближней ИК-области спектра (0.4–3.2 мкм), сульфид свинца в тонкопленочном виде широко используется при производстве сенсорных элементов, температурно-чувствительных датчиков, ИК-детекторов, фоторезисторов.

Отметим, что для достижения высоких значений фоточувствительных свойств сульфида свинца в технологии химического осаж-

дения тонких пленок предусмотрено два основных приема: допирование пленок такими электроактивными примесями, как хлор, бром и йод, и проведение четко регламентированного процесса термосенсибилизации пленок после синтеза.

Целью настоящей лабораторной работы является ознакомление с гидрохимическим методом получения полупроводниковых тонких пленок, проведение синтеза фоточувствительных слоев сульфида свинца с добавлением сенсибилизирующих добавок.

5.1.1. Структура и свойства сульфида свинца

Сульфид свинца – типичный представитель соединений группы $A^{IV}B^{VI}$, который при нормальных условиях кристаллизуется в кубической решетке $B1$ (тип $NaCl$) с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ и постоянной решеткой 0.5936 нм. Кристалл PbS можно представить как образование двух гранецентрированных кубических решеток, в узлах одной из которых расположены атомы свинца, а в узлах другой – атомы серы. В этой элементарной ячейке (рис. 5.1) любой атом свинца находится в ближайшем октаэдрическом окружении шести атомов серы, а любой атом серы – в таком же окружении шести атомов металла.

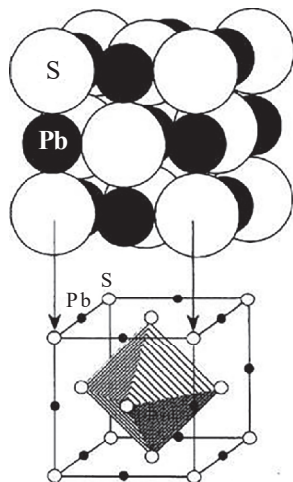


Рис. 5.1. Кристаллическая структура PbS . Тип $B1$, пространственная группа $Fm\bar{3}m$

Тип химической связи между ионами в решетке сульфида свинца представляет собой комбинацию ковалентного и ионного взаимодействия с небольшой долей металлической связи. Металлизация связи, проявляющаяся в уменьшении ширины запрещенной зоны по сравнению с типичными веществами с ионно-ковалентной связью, способствует стабилизации кубической структуры типа NaCl.

Исследование фазовых диаграмм системы Pb – S показало, что сульфид свинца, имеющий максимальную температуру плавления, по составу не совпадает со стехиометрическим соединением PbS, а соответствует содержанию 49.97 ат. % S, т. е. имеет место некоторый дефицит по сере (или обогащение по свинцу). Из-за избытка атомов металла нелегированный сульфид свинца имеет *n*-тип проводимости.

Ширина запрещенной зоны E_g при 300 К колеблется от 0.37 до 0.41 эВ, при этом наблюдается аномальная температурная зависимость по сравнению с большинством полупроводниковых материалов, у которых E_g с понижением температуры увеличивается. Отметим, что температурный коэффициент ширины запрещенной зоны PbS равен $-4.0 \cdot 10^{-4}$ эВ \cdot К⁻¹.

Донорное действие на сульфид свинца оказывают галогены, а также элементы V группы (Bi, Sb), которые создают концентрацию носителей до $(1-2) \cdot 10^{20}$ см⁻³. Основными акцепторными примесями, способными создавать концентрацию дырок до $1.5 \cdot 10^{20}$ см⁻³, являются Na, Li, Tl, Ag. Избыток атомов серы, селена, кислорода приводит к устойчивой проводимости *p*-типа при значительно меньшей концентрации носителей.

До настоящего времени сульфид свинца остается одним из важнейших материалов оптоэлектроники и сенсорной техники. Его свойства можно изменять в довольно широком диапазоне в зависимости от условий получения и состава реакционной смеси. Еще более расширяет эти возможности использование PbS как базового соединения при получении твердых растворов замещения. Для их целенаправленного получения необходимы подробные исследования физико-химических закономерностей гидрохимического синтеза пленок индивидуального сульфида свинца, их состава и структуры в зависимости от условий синтеза.

5.1.2. Методы получения тонких пленок сульфида свинца

Для синтеза тонких пленок сульфида свинца применяются различные технологические приемы, в основе которых лежат физические или химические процессы. Разработанные методы позволяют получать поликристаллические и эпитаксиальные слои, обеспечивающие различную степень совершенства структуры и физических свойств.

Физические методы получения тонких пленок PbS, такие как термическое испарение в вакууме, сплавление компонентов, молекулярно-лучевая эпитаксия, обеспечивают синтез слоев с широким диапазоном электрофизических свойств, но требуют применения сложной вакуумной техники и высоких температур. Химические методы получения тонких пленок более многочисленны и разнообразны. Это объясняется специфическими приемами образования пленок PbS, использованием большого ассортимента пленкообразующих веществ, различающихся по составу и физико-химическим свойствам.

Химические методы получения сульфида свинца. В настоящее время существует три основные разновидности: электрохимическое осаждение, распыление растворов на нагретую подложку с последующим пиролизом и гидрохимический синтез.

При электрохимическом осаждении проводят анодное растворение металла в водном растворе тиокарбамида. В этом случае не используются щелочные и комплексообразующие агенты. Процесс образования сульфида протекает в две стадии: образование ионов металла на аноде и гидроксид-ионов на катоде и взаимодействие ионов металла с сульфидизатором.

Несмотря на такие положительные факторы, как контролируемость процесса и четкая зависимость скорости роста пленки от силы тока, в результате образуются тонкие, неравномерные по свойствам слои, возможно также получение аморфных пленок. Указанные причины препятствуют широкому применению электрохимического осаждения на практике.

Суть второго из указанных выше химических методов получения тонких пленок сульфида свинца заключается в распылении раствора, содержащего соль металла и тиокарбамид, на нагретую до 200 °С подложку. Считается, что для получения сульфида свинца PbS оптимальным является стехиометрическое соотношение реагирующих компонентов по металлу и сере. Основным преимуществом химического осаждения слоев пиролизом является возможность получения кристаллических пленок смешанного состава. Отметим, что аппаратное оформление включает пульверизатор для раствора и нагреватель для подложечного материала.

Получение тонких пленок сульфида свинца гидрохимическим осаждением более подробно рассмотрим ниже.

5.1.3. Гидрохимическое осаждение пленок сульфида свинца

В основе гидрохимического осаждения пленок сульфидов металлов лежит химическая реакция между солью металла и халькогенизатором – веществом, способным при своем разложении поставлять в раствор серосодержащие ионы. Так, в качестве источника халькогенид-иона в основном используют тиокарбамид и его производные, а также тиацетамид, тиосемикарбазид и тиосульфат натрия. Реакционная смесь содержит также щелочной и комплексообразующие агенты. Первый из них используется для обеспечения требуемого уровня pH, а второй – для контролирования количества ионов металлов, выделяемых при диссоциации их комплексных соединений и, следовательно, для снижения скорости процесса, позволяющей формировать пленочную структуру. Отметим, что в качестве щелочного агента используются едкий натр, едкое кали, водный раствор аммиака, этилендиамин или гидразин, а в качестве комплексообразующих агентов для осаждаемого металла наиболее часто используют цитрат-, ацетат-, галогенид-ионы, аммиак, трилон Б и др. Для обеспечения требуемых фотоэлектрических свойств пленок либо регулирования скорости процесса в реакционную смесь могут быть введены добавки других веществ.

Процесс осаждения сульфидов металлов тиамидами реализуется через коллоидно-химическую стадию и представляет собой совокупность топохимических автокаталитических реакций, механизм которых не до конца ясен. Толщина осаждаемых пленок, их фазовый состав, преимущественная ориентация микрокристаллов на подложке, электрофизические свойства определяются условиями синтеза, т. е. составом реакционной смеси, температурой процесса, порядком сливания реагентов, предысторией используемых растворов, способом предварительной обработки, материалом подложки и некоторыми другими факторами.

Наиболее известные представления о механизме взаимодействия халькогенизатора (тиокарбамида) с солью металла можно свести к следующим основным утверждениям:

- сульфид свинца образуется в результате распада образовавшегося в растворе тиюкарбамидного комплекса металла, в котором образовалась координационная связь «атом металла – атом серы»;
- сульфид свинца образуется в результате взаимодействия тиюкарбамида с гидроокисью свинца в результате ее сульфидизации;
- сульфид свинца образуется в результате взаимодействия в растворе ионов металла с ионами S^{2-} , которые возникают при гидролитическом разложении тиюкарбамида.

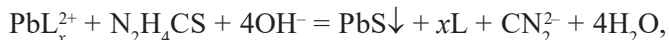
Хотя бесспорных доказательств реализации процесса ни по одному из указанных вариантов нет и, возможно, все они проявляются в той или иной мере, весь последующий алгоритм прогнозирования условий образования сульфида свинца, а также исследование химизма осаждения основано, на наш взгляд, на последнем из указанных выше механизмов.

В исследованиях, проведенных уральскими учеными, экспериментально доказано, что гидролитическое разложение тиюкарбамида в щелочной среде протекает в виде следующей обратимой реакции:



Отметим, что продуктами превращения указанного халькогенизатора на первой стадии являются сероводород и цианамид.

Таким образом, в основе гидрохимического осаждения сульфида свинца тиокарбамидом лежит следующая химическая реакция:



где PbL_x^{2+} – комплексный ион свинца; CN_2^{2-} – цианамид-ион.

Зарождение тонкой пленки сульфида свинца будет проходить по гетерогенному механизму, т. е. вначале на подложечном материале происходит формирование гидроокисного слоя металла, который впоследствии сульфидизируется. Это можно объяснить высокой склонностью указанного металла к образованию устойчивых гидроокисных фаз, поэтому при рассмотрении процесса зародышеобразования необходимо учитывать активную роль коллоидной гидроокиси свинца и его основных солей. Было установлено, что при введении тиомочевины в реакционную смесь образуются не только коллоидные частицы $\text{Pb}(\text{OH})_2$, но и более сложные коллоидные формы, включающие активированную тиомочевину. В результате топохимических реакций формируются частицы PbS , т. е. имеет место постепенная сульфидизация коллоидных частиц гидроокиси и основных солей свинца.

Известны две основные точки зрения непосредственно на гетерогенный механизм зарождения тонкой пленки PbS : адсорбция коллоидных частиц и «гидроокисная» схема зарождения.

Формирование слоя гидроокиси металла на подложке может происходить за счет объема раствора путем адсорбции из него коллоидных гидроксочастиц с последующей их поверхностной коагуляцией по Мокрушину. Способствует коагуляции положительный заряд зольей большинства гидроксидов металлов, нейтрализация которого на границе раздела фаз обеспечивается адсорбированными на ней OH^- и другими отрицательно заряженными ионами. То есть образующаяся на поверхности гидроксофаза свинца формирует центры зарождения, снижая пересыщение по сульфиду металла.

Однако хорошо известно, что по сравнению с объемом раствора процесс зарождения новой фазы энергетически более выгоден на межфазной границе, в качестве которой выступает гидрофильная поверхность подложки из стекла, кварца, ситалла, окисленного

кремния. Благодаря своей оксидно-силикатной природе она характеризуется высокой гидрофильностью и адсорбционной активностью по отношению к гидроксил-иону. Это способствует тому, что поверхность подложечного материала в растворах, содержащих гидролизованную соль свинца, практически всегда покрыта мономерными или полимолекулярным слоем гидроксидов.

Наличие неподеленных пар электронов у атомов серы и азота в тиокарбамиде способствует его высокой адсорбционной активности по отношению как к металлическим, так и к гидроксилсодержащим поверхностям. Это обуславливает взаимодействие полярных групп тиомочевина с ионами OH^- . Адсорбция тиомочевина коллоидными частицами гидроксида металла будет приводить к сульфидизации последних как в объеме раствора, так и на подложке за счет установления координационных связей «металл – сера» и перехода их в валентную форму. Таким образом происходит образование монослоя сульфида металла на поверхности гидроксидной фазы.

В «гидроокисной» схеме зарождения пленки сульфида металла могут быть выделены следующие стадии:

- формирование слоя гидроокиси свинца за счет адсорбции и коагуляции коллоидных частиц;
- адсорбция тиомочевина слоем гидроокиси или гидроксосодержащими фазами свинца на подложке за счет образования координационной связи «свинец – сера» или образования водородных связей между предварительно адсорбированными OH^- -ионами и полярными группами тиомочевина;
- укрепление донорно-акцепторной связи $\text{Pb} - \text{S}$ в поверхностных комплексах «свинец – тиомочевина» с переходом ее в валентную;
- распад поверхностных комплексов с образованием фазы сульфида металла.

Таким образом, частицы гидроокиси свинца выполняют роль не только активатора поверхности, снижая энергетический барьер зарождения тонкой пленки, но и являются центрами кристаллизации сульфида свинца. При этом их вторая роль распространяется также и на объем раствора.

После сульфидизации поверхностного слоя гидроокиси на подложке, а значит и частиц гидроокиси металла в объеме раствора, формирование сульфидной фазы в системе продолжается, как правило, со значительно большей скоростью. Реакция приобретает автокаталитический характер. Можно предположить, что автокаталитический характер реакции является следствием изменения условий в системе и, следовательно, механизма формирования пленки сульфида металла.

Процесс роста пленки сульфида свинца необходимо отнести не к поверхностному, а к объемному явлению, так как этот процесс реализуется с активным участием объема раствора. При гидрохимическом осаждении сульфида свинца с присущим ему высоким пересыщением в реакционной смеси по осаждаемой твердой фазе возможно проявление кооперативных эффектов, что приводит к формированию молекулярных комплексов, ассоциатов, кластеров, субмикронных частиц. Эти образования могут являться результатом структурирования коллоидных частиц сульфидной фазы. На небольшом расстоянии от поверхности подложки под влиянием поверхностных сил они будут принимать полуупорядоченный квазикристаллический характер, создавая некий переходный слой между раствором и твердой фазой. Затем, закрепляясь на подложке и окончательно упорядочиваясь, они становятся структурными элементами пленки. Такой механизм формирования новой фазы называют **а г р е г а т и в н ы м** или **б л о ч н ы м**. Наличие высокой доли коллоидной составляющей в реакционных смесях дает основания к объяснению образования сульфидных пленок по агрегативному механизму.

5.1.4. Методы сенсibilизации пленок сульфида свинца

С целью получения высоких фотоэлектрических характеристик существуют различные пути сенсibilизации слоев PbS.

Этот процесс осуществляют:

- путем термообработки осажденных пленок;
- за счет введения в реакционную смесь оксидантов;

– за счет образования основных солей в пленке в процессе синтеза;

– путем введения легирующих добавок.

Появление фоточувствительности при термообработке обусловлено главным образом упорядочиванием структуры пленки и окислением сульфида свинца с образованием кислородсодержащих фаз: PbO , PbSO_3 , PbSO_4 , $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$. Для объяснения роли кислорода в процессах сенсibilизации можно выделить несколько моделей фоточувствительности поликристаллических пленок халькогенидов металлов:

1) *модель барьерной проводимости*: кислород создает акцепторные уровни в междолинных прослойках пленки, имеющей исходно n -тип проводимости. В результате у поверхности микрокристаллов возникают инверсионные слои p -типа. Таким образом, между зернами и их границами формируются p - n переходы. Протекание фототока через пленку обусловлено движением дырок по инверсионным p -каналам вдоль поверхности кристаллитов;

2) *модель центров сенсibilизации*: включение в пленку кислородсодержащей фазы приводит к возникновению глубоких локализованных центров, являющихся ловушками для неосновных носителей, способствуя тем самым усилению фотопроводящих свойств материала;

3) *перколяционная модель проводимости*: в результате перекрытия валентных электронных оболочек возникает диффузия носителей тока вдоль сетки перколяционного кластера, которая приводит к повышению проводимости материала.

Введение в пленку PbS кислорода может быть реализовано путем добавки в реакционный раствор веществ, названных оксидантами: сульфита натрия Na_2SO_3 , дитионита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, пиросульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, пероксида водорода H_2O_2 , хлоргидрата гидросиламина $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, гидразин-гидрата $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др. Добавка оксиданта приводит к изменению кристаллографической ориентации пленок и повышению их зернистости. Изменение условий роста кристаллитов может способствовать увеличению числа поверхностных центров рекомбинации. В этой связи следует отметить,

что механизм сенсibilизации слоев PbS за счет введения в реакционный раствор оксидантов вследствие гибкости его реализации является одним из наиболее эффективных.

Отметим, что сенсibilизация пленок PbS может быть проведена без специальных приемов введения кислорода, например, при их легировании в процессе осаждения галогенид-ионами, в частности, галогенидами аммония. Было установлено, что по своему сенсibilизирующему воздействию легирующие добавки можно расположить в ряд $\text{NH}_4\text{I} > \text{NH}_4\text{Cl} \geq \text{NH}_4\text{Br}$. В данном случае действует отличный от рассмотренного выше механизм сенсibilизации. В полупроводнике происходит относительное выравнивание носителей обоих видов, что создает потенциальную возможность увеличения фотоотклика пленок, т. е. при введении в кристалл электроно-активной примеси может значительно возрастать концентрация собственных дефектов (например, вакансий свинца), компенсирующих легирующее действие вакансий примеси.

Если при термообработке, введении оксидантов и при образовании основных солей ведущая роль в сенсibilизации принадлежит кислороду, то в случае легирования слоя галогенидами аммония его роль не является очевидной. Это говорит о сложности процесса сенсibilизации, о различии в механизмах его реализации, куда вносят свой вклад многие контролируемые и практически неконтролируемые условия получения пленок: состав реакционной смеси, соотношение в ней компонентов, температура, время проведения процесса, наличие и вид оксидантов и легирующих добавок, микроструктура и морфология образующихся пленок, количество и природа примесных фаз, количество адсорбированной воды и кислорода, температура, время и атмосфера термообработки. Все это в конечном итоге отражается в реализации конкретной зонной структуры полупроводникового материала, типе, количестве и глубине энергетических уровней носителей.

5.1.5. Методика гидрохимического осаждения пленок PbS

Для обеспечения более высокой фоточувствительности синтезированных тонких пленок сульфида свинца в реакционный раствор

необходимо ввести определенное количество легирующих добавок в виде галогенидов аммония, в частности NH_4Cl или NH_4I .

Химические реактивы. Для синтеза полупроводниковых пленок сульфида свинца используются следующие химические реактивы:

- 1.0 М водный раствор свинца уксуснокислого, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$, хч;

- 1.1 М водный раствор натрия лимоннокислого трехзамещенного, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, хч;

- 25 % водный раствор аммиака, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, чда;

- 1.5 М водный раствор тиомочевины, $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$, хч;

- 5.0 М водный раствор аммония хлористого, NH_4Cl , хч;

- 5.0 М водный раствор аммония йодистого, NH_4I , хч.

Концентрации исходных растворов необходимо уточнять у поставателя, поскольку они могут отличаться от приведенных выше.

Регламент процесса осаждения. В качестве материала подложек для осаждения пленок сульфида свинца используется ситалл марки СТ-50.

Порядок сливания реагентов для приготовления рабочего раствора строго фиксирован. Необходимость этого вызвана тем, что процесс осаждения сульфидов является гетерогенным и скорость его зависит от начальных условий образования новой фазы. Также отметим, что для получения воспроизводимых результатов при выполнении нескольких опытов необходимо строго выдерживать один и тот же интервал времени между приготовлением реакционной смеси и помещением в нее подложки.

Реакционная смесь готовится в реакторах из молибденового стекла объемом 50 мл (рис. 5.2).

После приготовления реакционной смеси, т. е. при добавлении всех необходимых компонентов, в реактор сразу же погружают очищенную подложку, закрепленную во фторопластовом держателе рабочей поверхностью вниз под углом 15–20°. С этого момента начинается отсчет времени процесса осаждения тонкой пленки сульфида свинца. Далее реактор плотно закрывают и помещают в жидкостный термостат «ТС-ТБ-10», точность поддержания температуры которого составляет ± 0.01 К. Температура синтеза 80 °С, время осаждения пленки PbS – 90 мин.

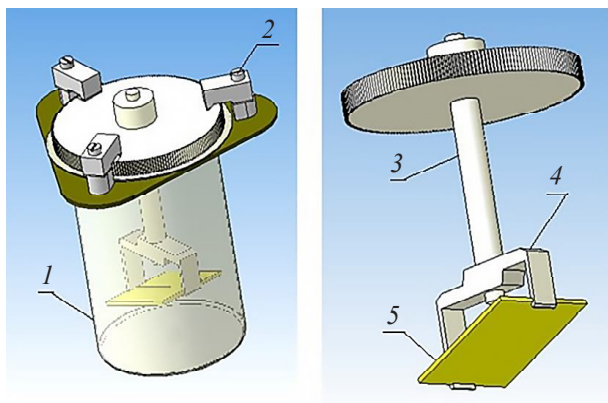


Рис. 5.2. Реакционный сосуд:

1 – реактор из молибденового стекла; 2 – шток с клапаном; 3 – герметизирующее устройство; 4 – держатель подложки; 5 – подложка

Подготовка подложки к осаждению пленки. Подготовка поверхности подложек проводится в несколько этапов.

На первом этапе механической очистки подложки тщательно протирают пастой из гидрокарбоната натрия (сода) с целью удаления загрязнений и придания хорошей смачиваемости поверхности подложки. Критерием качественной обработки поверхности служит равномерное смачивание ее водой. После обработки подложки тщательно промывают дистиллированной водой и хранят их между отдельными этапами обработки, под слоем дистиллированной воды.

Следующим этапом обработки является химическое травление поверхности с целью увеличения адгезии пленки. Для этого подложки помещают на 5 с в разбавленный (1 : 20) раствор фтористоводородной кислоты, после чего их обильно промывают подогретой до 323 К дистиллированной водой.

Заключительной стадией служит химическое обезжиривание в горячем (333–343 К) растворе двуххромовокислого калия, растворенного в концентрированной серной кислоте (хромовая смесь) для получения равномерной по толщине пленки. Время обработки на этом этапе составляет 20 мин. После обработки в хромовой смеси

подложки тщательно промывают большим количеством горячей дистиллированной воды и до начала процесса осаждения хранят в стакане под слоем дистиллированной воды комнатной температуры.

Категорически запрещается брать обезжиренные подложки руками.

Приготовление реакционных смесей. В лабораторной работе используются следующие составы реакционных смесей, моль/л:

$$\text{А. } [\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.04$$

$$[\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] = 0.3$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 4.0$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0.45$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0.0; 0.05; 0.10; \\ 0.15; 0.20; 0.25$$

$$\text{В. } [\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.04$$

$$[\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] = 0.3$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 4.0$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0.45$$

$$[\text{NH}_4\text{I}] = 0.0; 0.05; 0.10; \\ 0.15; 0.20; 0.25$$

Рабочий раствор готовится смешением рассчитанных количеств исходных веществ, причем расчет требуемых объемов ведется с учетом рабочего объема реакционной смеси, равного 50 мл.

Пример расчета состава. Определить объем 0.04 моль/л рабочего раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в мл, необходимый для приготовления 50 мл реакционной смеси. Исходная концентрация соли свинца равна 1.0 моль/л:

$$V_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = \frac{50 \cdot 0.04}{1.0} = 2.0 \text{ мл.}$$

Объем добавляемой дистиллированной воды определяется по разности между 50 мл и суммарным объемом всех компонентов системы:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 50 - (V_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2} + V_{\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)} + V_{\text{NH}_4\text{OH}} + V_{\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}} + V_{\text{NH}_4\text{G}}),$$

где $V_{\text{NH}_4\text{G}}$ – объем галогенида аммония.

Реакционная смесь готовится в реакторе из молибденового стекла. Вначале в него вносят расчетный объем соли свинца, затем вводится дистиллированная вода, при постоянном перемешивании приливают по каплям расчетный объем лимоннокислого натрия. Отметим, что при добавлении $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ образуется осадок,

который обязательно необходимо растворить в избытке комплексообразующего агента. Далее в вытяжном шкафу добавляют растворы аммиака, галогенида аммония и тиокарбамид. При высоких концентрациях галогенида аммония в растворе возможно образование нерастворимого осадка. Раствор перемешивают и в него сразу погружают подготовленную подложку. Фиксируют время начала процесса. Реактор плотно закрывают и ставят в термостат.

Обработка осажденной пленки. После окончания времени синтеза (90 мин) реактор вынимают из жидкостного термостата, извлекают фторопластовый держатель с закрепленной на нем подложкой и промывают их большим количеством (0.5–1.0 л) дистиллированной воды. После этого подложку вынимают из держателя, аккуратно протирают рабочую поверхность подложки (на которой происходило осаждение пленки), смоченной в дистиллированной воде ваткой, и удаляют осадок с ее тыльной стороны. Затем подложку с пленкой еще раз промывают дистиллированной водой и сушат на фильтровальной бумаге до удаления видимых следов влаги.

Высушенные пленки подвергают визуальному контролю на качество покрытия. Отмечают неоднородности слоя, пятна, неровности, участки с плохой адгезией.

Далее подложку с осажденной на ней пленкой сульфида свинца упаковывают в подписанный бумажный конверт, на котором ставятся дата проведения эксперимента, номер опыта, шифр исполнителя, и помещают для хранения в эксикатор. Реакционную массу из стакана выливают на воронку с фильтровальной бумагой для отделения осадка от раствора и далее утилизируют.

Задание и порядок выполнения лабораторной работы

В лабораторной работе по указанию преподавателя могут использоваться следующие варианты заданий:

А. Гидрохимический синтез пленок сульфида свинца при введении в реакционную смесь хлористого аммония (NH_4Cl) различной концентрации.

В. Гидрохимический синтез пленок сульфида свинца при введении в реакционную смесь йодистого аммония (NH_4I) различной концентрации.

Получив от преподавателя задание к лабораторной работе, необходимо приступить к ее выполнению в следующей последовательности:

1. Провести расчет требуемых объемов реагентов, входящих в состав заданной реакционной смеси. Результаты показать преподавателю.

2. Включить жидкостный термостат и установить температуру синтеза 80°C .

3. Взять заданное число подложек из ситалла и провести подготовку их поверхности согласно методике, приведенной выше. Подготовленные подложки опустить в дистиллированную воду.

4. Приготовить реакционные смеси в реакторах, обращая особое внимание на порядок сливания реагентов и точность отбора проб.

5. Опустить держатели с подложками в реакционную смесь, плотно закрыть реакторы и установить их в термостат. Для каждого реактора записать время начала процесса осаждения.

6. После окончания процесса осаждения в той же последовательности достать реакторы из термостата и, согласно вышеприведенной методике, обработать осажденные пленки.

7. Обработать пленки, а затем подготовить их для последующих исследований.

8. Провести утилизацию отработанных реакционных смесей, следуя указаниям преподавателя.

Требования к оформлению отчета

Отчет должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- экспериментальной части;
- выводов по работе.

Во *введении* формулируются цель работы и ее практическая значимость.

В *теоретической части* описываются основы гидрохимического метода синтеза сульфида свинца, его основные достоинства, а также положения о возможных механизмах процесса, продуктах гидролитического разложения тиокарбамида.

В *экспериментальной части* подробно описываются гидрохимическое осаждение пленок сульфида свинца, технология подготовки подложек, порядок приготовления реакционной смеси, условия проведения процесса синтеза (температура, время).

Выводы по работе должны содержать подробное описание полученных пленок сульфида свинца: цвет, однородность слоя, уровень адгезии, изменение степени отражения света в зависимости от концентрации в реакционной смеси галогенидов аммония.

Вопросы для самоконтроля

1. Что известно о сульфиде свинца (структура, основные свойства, методы получения)?
2. В чем суть «гидроокисной» схемы осаждения пленок сульфидов металлов?
3. Каковы механизмы взаимодействия тиокарбамида с солями свинца?
4. Каковы существующие пути сенсibilизации слоев PbS?
5. Каковы основные компоненты реакционной смеси, используемой в лабораторной работе?
6. Какова роль в реакционной смеси лимоннокислого натрия, аммиака?
7. Какова технология подготовки поверхности подложек? В чем важность этой операции?
8. Почему необходим определенный порядок сливания компонентов реакционной смеси?
9. Какова роль добавок в реакционную смесь галогенидов аммония?

5.2. Гидрохимический синтез твердых растворов замещения на основе сульфидов свинца и кадмия $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ (лабораторная работа 2)

Сульфид свинца PbS относится к классу сравнительно узкозонных полупроводников ($E_g = 0.42$ эВ). Среди специфических свойств, обеспечивающих востребованность данного соединения, следует отметить высокую диэлектрическую проницаемость, большую подвижность и малую эффективную массу носителей заряда.

Расширение диапазона функциональных характеристик (параметр решетки, ширина запрещенной зоны, коэффициент термического расширения) индивидуального сульфида свинца может быть обеспечено путем введения в его структуру широкозонного сульфида кадмия при формировании твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$. Одним из важнейших преимуществ твердых растворов на основе сульфидов свинца и кадмия является возможность плавного изменения ширины запрещенной зоны в зависимости от состава. На основе указанного твердого раствора разрабатываются уникальные по своим характеристикам фоторезисторы для ближнего ИК-диапазона, отличающиеся высокими быстродействием и чувствительностью, а также преобразователи солнечного излучения и газовые сенсоры.

Использование высокотемпературных методов синтеза для получения твердых растворов замещения из систем с ограниченной взаимной растворимостью обеспечивает получение материалов с малым уровнем замещения. Для соединения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ экспериментально установленное содержание CdS в кубической решетке PbS при 823 К не превышает 4 мол. %. Применение для этой цели гидрохимического синтеза более перспективно за счет его «мягкохимической» природы, способствующей более легкому получению пересыщенного состояния в отношении замещающего компонента и соответственно формированию метастабильных термодинамически неравновесных соединений сложного состава с растворимостью сульфида кадмия в сульфиде свинца $\approx 15\text{--}20$ мол. % при 353 К.

Отметим, что развитие гидрохимического метода синтеза полупроводниковых пленок сульфидов металлов в первую очередь связано с работами кафедры физической и коллоидной химии УрФУ, научно-исследовательского центра г. Санта-Барбара (США) и Индийского технологического института г. Дели.

Целью настоящей лабораторной работы является получение тонких пленок пересыщенных твердых растворов замещения $\text{CdPb}_{1-x}\text{S}$ из цитратно-аммиачной реакционной смеси методом гидрохимического осаждения.

5.2.1. Факторы изоморфного замещения в системе $\text{CdS} - \text{PbS}$

Для образования твердых растворов замещения необходимо соблюдение известных экспериментальных правил изоморфного замещения, от степени выполнения которых зависит содержание замещающего компонента:

- правило 15 % для ионных радиусов;
- близость величин электроотрицательностей;
- сходство кристаллических решеток;
- изовалентность.

Рассмотрим потенциальную возможность образования сульфидных твердых растворов замещения $\text{CdPb}_{1-x}\text{S}$.

Индивидуальные сульфиды указанных элементов кристаллизуются в структурах различного типа: сульфид кадмия формирует *кубическую решетку сфалерита B3* с пространственной группой $F\bar{4}3m$ и постоянной кристаллической решетки 0.5830 нм (рис. 5.3, а), а его высокотемпературная модификация имеет *гексагональную решетку вюрцита B4* (пр. гр. $P6_3mc$) и параметры решетки $a = 0.4135$, $c = 0.6749$ нм (рис. 5.3, б); сульфид свинца кристаллизуется в *кубической решетке B1* (тип NaCl, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и $a = 0.5936$ нм (рис. 5.3, в).

Из представленных кристаллографических данных видно, что сульфид кадмия имеет отличающиеся от PbS тип кристаллической решетки и пространственную группу. Однако на основании анализа многих минералогических систем эти факторы не считаются главными.

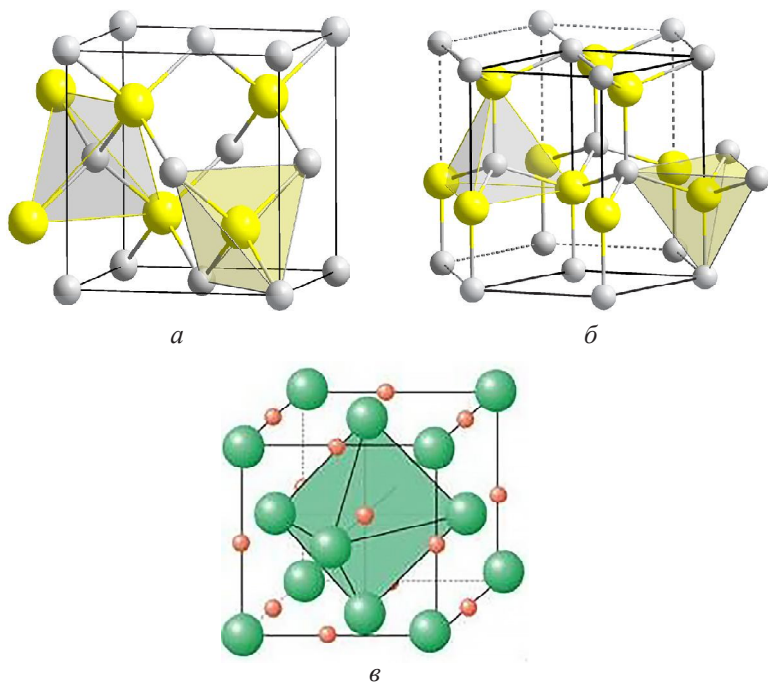


Рис. 5.3. Кристаллическая структура CdS (*а* – сфалерит; *б* – вюрцит) и PbS (*в*). Серые и красные шары – металл, желтые и зеленые – сера

Оценка смесимости по разности электронных плотностей Δd_e как комплексному параметру позволяет сделать вывод о возможном замещении в системе CdS–PbS, особенно со стороны сульфида свинца, имеющего кубическую решетку.

В табл. 5.1 представлены основные факторы изоморфной смесимости при формировании твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$.

Кадмий и свинец являются изоморфными элементами, хотя различие ионных радиусов составляет около 24 %. Так называемое «правило 15 %», учитывающее только размерные соотношения, имеет множество исключений. Наличие кубической решетки у PbS является дополнительным благоприятным фактором для образования твердых растворов замещения на его основе.

Т а б л и ц а 5.1

**Значения факторов изоморфной смесимости
при формировании твердого раствора в системе CdS – PbS**

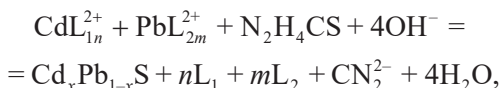
Разность ионных радиусов металлов, %	Разность орбитальных радиусов металлов, %	Разность электроотрицательностей металлов, кДж · г-ион	Сходство типов кристаллических решеток	Наличие изовалентности
23.7	16.1	83.6	–	+

**5.2.2. Механизм образования пленок
твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$
при гидрохимическом осаждении**

Для получения твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ в реакционную смесь одновременно вводят соли двух образующих его металлов, а также различные лиганды, участвующие в комплексообразовании. Для обеспечения требуемых фотоэлектрических свойств тонких пленок либо регулирования скорости процесса в реакционную смесь могут быть введены добавки других веществ. В качестве щелочи используются едкий натр, едкое кали, водный раствор аммиака или этилендиамин.

Отметим, что образование твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ протекает как совокупность конкурирующих реакций формирования индивидуальных халькогенидов, скорость и механизм которых определяются термодинамическими и кристаллохимическими факторами. Кроме того, процесс зависит от коллоидно-химических эффектов в растворе и на границе раздела «подложка – раствор».

Химическую реакцию образования твердого раствора замещения по катиону при использовании солей кадмия и свинца в качестве источников ионов металлов и тиокарбамида в качестве халькогенизатора можно условно представить следующим образом:



где CdL_{1n}^{2+} и PbL_{2m}^{2+} – комплексные ионы кадмия и свинца; L_1 , L_2 – лиганды для ионов Cd и Pb соответственно.

Сравнение экспериментальных данных по гидрохимическому синтезу тонких пленок твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ с фазовой диаграммой для данной системы свидетельствует о значительном уровне пересыщения в нем по замещающему компоненту (по кадмию). Так, достигнутая растворимость CdS в сульфиде свинца при температуре синтеза 353 К (15–20 моль. % CdS) более чем на четыре порядка превышает термодинамически равновесную концентрацию сульфида кадмия в кристаллической решетке PbS , что требует своего объяснения.

Из общей термодинамики известно выражение для свободной энергии Гиббса в гетерогенной системе при кристаллизации вещества, которое имеет вид

$$\Delta G_{(p, T, S)} = \Delta G_V + \Delta G_S,$$

где ΔG_V , ΔG_S – изменение объемной и поверхностной составляющей энергии Гиббса соответственно.

Напомним, что при гидрохимическом осаждении на начальном этапе роста тонкая пленка сульфидов металлов формируется за счет частиц очень малых размеров (коллоидно-химическая стадия), следовательно, структура тонкопленочных слоев имеет особенности наноразмерных систем, в результате чего гидрохимический синтез пленок сопровождается проявлением р а з м е р н ы х э ф ф е к т о в. Их возникновение объясняется преобладающим вкладом в свободную энергию Гиббса поверхностной составляющей ΔG_S , которую можно представить в виде суммы:

$$\Delta G_S = \sigma \Delta S + \Delta G_e,$$

где σ – поверхностное натяжение твердой фазы; ΔS – изменение межфазной поверхности; ΔG_e – изменение энергии упругости кристаллической решетки, которая зависит от формы кристалла, симметрии решетки, дефектности.

При высокой дисперсности системы вклад в полную свободную энергию Гиббса поверхностной составляющей становится определяющим, т. е. $\Delta G_S > \Delta G_V$. Дополнительному росту этой составляющей способствует физико-химическая природа поверхности сульфидов металлов, обладающая относительно большой величи-

ной поверхностного натяжения – $0.5\text{--}3.0 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$. Свойство данной величины выступает в качестве независимого термодинамического потенциала системы и позволяет объяснять изменение структуры, фазового состава вещества за счет его степени дисперсности.

Одним из характерных эффектов увеличения вклада поверхностной энергии в свободную энергию системы может быть стабилизация высокотемпературных и возникновение новых метастабильных фаз, не характерных для данного вещества в равновесных условиях. Сказанное можно непосредственно отнести к формированию пересыщенных твердых растворов замещения при гидрохимическом синтезе, учитывая аномальность их состава и относительную стабилизацию структуры для низкотемпературных условий.

Однако несомненно важным подтверждением результирующего влияния размерного эффекта на состав гидрохимически осажденных твердых растворов замещения является корреляция между линейными размерами сформировавшихся микрокристаллитов и содержанием в их структуре замещающего компонента. Так, экспериментально было установлено, что состав формирующихся пленок твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, т. е. *степень замещения сульфида свинца сульфидом кадмия в кристаллической решетке, зависит от размера формирующих ее частиц* (рис. 5.4). С уменьшением размера кристаллитов и возрастанием в связи с этим избыточной поверхностной энергии системы образуются более пересыщенные твердые растворы.

Механизм проявления размерного эффекта связан, вероятно, с возрастанием вклада диффузионных процессов в реализацию топохимических превращений в частицах малого размера. В объем частиц сульфида свинца активно происходит диффузия ионов кадмия. Глубина этого процесса зависит также от соотношения коллоидных фракций обоих сульфидов металлов в реакционной смеси. Процесс заканчивается при выравнивании химического потенциала кадмия в различных взаимодействующих фазах. Отметим, что уменьшение размеров частиц PbS будет активизировать диффузию ионов замещающего компонента.

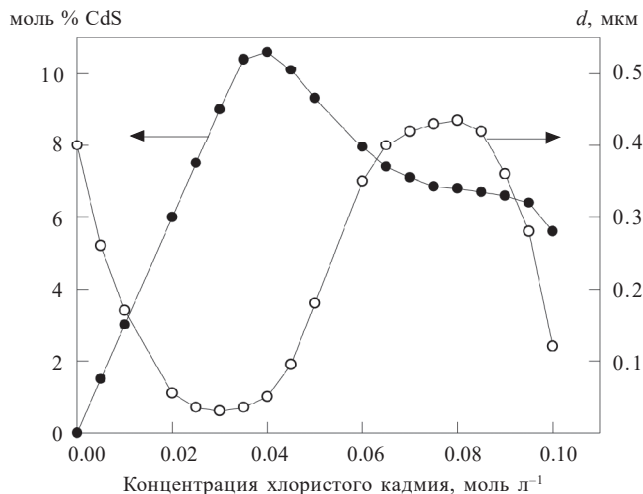


Рис. 5.4. Влияние концентрации хлорида кадмия в реакционной смеси на содержание сульфида кадмия в твердом растворе замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ и размер микрокристаллов пленки

На степень замещения свинца в формирующейся кристаллической решетке твердого раствора непосредственное влияние будут оказывать основные факторы изоморфизма. Однако рассмотренные ранее ограничения по каждому из них могут быть значительно нивелированы за счет высокой избыточной энергии и тем сильнее, чем выше дисперсность частиц.

Возникновение пересыщений по замещающему компоненту можно трактовать как проявление диссипативного процесса с образованием пусть неравновесного, но энергетически более выгодного по сравнению с исходным положением промежуточного структурного состояния. Отсюда уровень пересыщения в твердом растворе – это показатель величины свободной энергии Гиббса образующих его частиц. Чем меньше их размер, тем больше $\Delta G_{(p, T, S)}$, тем выше пересыщение в формирующемся твердом растворе.

5.2.3. Методика гидрохимического осаждения пленок твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$

Химические реактивы. Для синтеза полупроводниковых пленок твердого раствора замещения сульфида свинца и кадмия используются следующие химические реактивы:

- 1.0 М водный раствор свинца уксуснокислого, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$, хч;
- 2.0 М водный раствор кадмия хлористого, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, хч;
- 1.1 М водный раствор натрия лимоннокислого трехзамещенного, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, хч;
- 25 % водный раствор аммиака, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, чда;
- 1.5 М водный раствор тиомочевины, $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$, хч.

Концентрации исходных растворов необходимо уточнять у поставателя, поскольку они могут отличаться от приведенных выше.

Регламент процесса осаждения. В качестве материала подложек для осаждения пленок твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ используется ситалл марки СТ-50.

Порядок сливания реагентов для приготовления рабочего раствора строго фиксирован. Необходимость этого вызвана тем, что процесс осаждения сульфидов является гетерогенным и скорость его зависит от начальных условий образования новой фазы. Также отметим, что для получения воспроизводимых результатов при выполнении нескольких опытов необходимо строго выдерживать один и тот же интервал времени между приготовлением реакционной смеси и помещением в нее подложки.

Реакционная смесь готовится в реакторах из молибденового стекла объемом 50 мл (см. рис. 5.2).

После приготовления реакционной смеси, т. е. после добавления всех необходимых компонентов, в реактор сразу же погружают очищенную подложку, закрепленную во фторопластовом держателе рабочей поверхностью вниз под углом 15–20°. С этого момента начинается отсчет времени процесса осаждения тонкой пленки сульфида свинца. Далее реактор плотно закрывают и помещают в жидкостный термостат «ТС-ТБ-10», точность поддержания температуры

которого составляет ± 0.01 К. Температура синтеза 80°C , время осаждения тонкой пленки $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ – 120 мин.

Подготовка подложки к осаждению пленки. Проводится в несколько этапов.

На первом этапе механической очистки подложки тщательно протирают пастой из гидрокарбоната натрия (соды) с целью удаления загрязнений и придания хорошей смачиваемости поверхности подложки. Критерием качественной обработки поверхности служит равномерное смачивание ее водой. После обработки подложки тщательно промывают дистиллированной водой и между отдельными этапами обработки хранят их под слоем дистиллированной воды.

Следующим этапом обработки является химическое травление поверхности с целью увеличения адгезии пленки. Для этого подложки помещают на 5 с в разбавленный (1 : 20) раствор фтористоводородной кислоты, после чего обильно промывают подогретой до 323 K дистиллированной водой.

Заключительной стадией служит химическое обезжиривание в горячем ($333\text{--}343\text{ K}$) растворе двуххромовокислого калия, растворенного в концентрированной серной кислоте (хромовая смесь) для получения равномерной по толщине пленки. Время обработки на этом этапе составляет 20 мин. После обработки в хромовой смеси подложки тщательно промывают большим количеством горячей дистиллированной воды и до начала процесса осаждения подготовленные подложки хранят в стакане под слоем дистиллированной воды комнатной температуры.

Категорически запрещается брать обезжиренные подложки руками.

Приготовление реакционных смесей. В лабораторной работе используются следующие составы реакционных смесей, моль/л:

A. $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.03$

$[\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] = 0.3$

$[\text{NH}_4\text{OH}] = 4.0$

$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0.45$

$[\text{CdCl}_2] = 0.00; 0.01; 0.02;$
 $0.03; 0.04; 0.06$

B. $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.04$

$[\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] = 0.3$

$[\text{NH}_4\text{OH}] = 4.0$

$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0.45$

$[\text{CdCl}_2] = 0.00; 0.01; 0.02;$
 $0.04; 0.06; 0.08$

$$C. [Pb(CH_3COO)_2] = 0.06$$

$$[Na_3(C_6H_5O_7)] = 0.3$$

$$[NH_4OH] = 4.0$$

$$[N_2H_4CS] = 0.45$$

$$[CdCl_2] = 0.00; 0.01; 0.02; 0.04; 0.08; 0.12$$

Рабочий раствор готовится смешением рассчитанных количеств исходных веществ, причем расчет требуемых объемов ведется с учетом рабочего объема реакционной смеси, равного 50 мл.

Пример расчета состава. Определить объем 0.04 моль/л рабочего раствора $Pb(CH_3COO)_2$ в мл, необходимый для приготовления 50 мл реакционной смеси. Исходная концентрация соли свинца равна 1.0 моль/л.

$$V_{Pb(CH_3COO)_2} = \frac{50 \cdot 0.04}{1.0} = 2.0 \text{ мл.}$$

Объем добавляемой дистиллированной воды определяется по разности между 50 мл и суммарным объемом всех компонентов системы:

$$V_{H_2O} = 50 - (V_{Pb(CH_3COO)_2} + V_{Na_3(C_6H_5O_7)} + V_{NH_4OH} + V_{N_2H_4CS} + V_{CdCl_2}).$$

Реакционная смесь готовится для каждого металла в отдельном стакане. Вначале в них вносят расчетный объем соли металла, затем в стакан с солью свинца при постоянном перемешивании приливают по каплям расчетный объем комплексообразующего агента (трехзамещенный лимоннокислый натрий). При добавлении лиганда в раствор соли металла образуется осадок, который обязательно необходимо растворить в избытке комплексообразующего агента. *Дальнейшая работа должна проводиться в вытяжном шкафу.* В стакан с солью кадмия также при постоянном перемешивании вносят комплексообразующий агент (аммиак). Далее растворы комплексных солей металлов смешивают в реакторе, добавляют дистиллированную воду и тиокарбамид. Раствор перемешивают и в него сразу погружают подготовленную подложку. Фиксируют время начала процесса. Реактор плотно закрывают и ставят в термостат.

Если, согласно заданию, концентрация соли кадмия равна нулю, то реакционная смесь готовится как в лабораторной работе 1 (с. 148), т. е. в реактор сразу вносят расчетный объем соли свинца, затем вводится дистиллированная вода, при постоянном перемешивании приливают по каплям расчетный объем лимоннокислого натрия. Далее в вытяжном шкафу добавляют растворы аммиака, галогенида аммония и тиокарбамид.

Обработка осажденной пленки. После окончания времени синтеза (120 мин) реактор вынимают из жидкостного термостата, извлекают фторопластовый держатель с закрепленной на нем подложкой и промывают их большим количеством (0.5–1.0 л) дистиллированной воды. После этого подложку вынимают из держателя, аккуратно протирают рабочую поверхность подложки (ту, на которой происходило осаждение пленки) смоченной в дистиллированной воде ватой и удаляют осадок с тыльной стороны. Затем подложку с пленкой еще раз промывают дистиллированной водой и сушат на фильтровальной бумаге до удаления видимых следов влаги.

Высушенные пленки подвергают визуальному контролю на качество покрытия. Отмечают неоднородности слоя, пятна, неровности, участки с плохой адгезией.

Далее подложку с осажденной на ней пленкой твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ упаковывают в подписанный бумажный конверт, на котором ставятся дата проведения эксперимента, номер опыта, шифр исполнителя, и помещают для хранения в эксикатор. Реакционную массу из стакана выливают на воронку с фильтровальной бумагой для отделения осадка от раствора и далее утилизируют.

Задание и порядок выполнения лабораторной работы

В лабораторной работе состав твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ регулируется соотношением исходных концентраций солей свинца и кадмия. По указанию преподавателя могут использоваться следующие варианты задания:

А. $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.03$ моль/л; $[\text{CdCl}_2] = 0.00\text{--}0.06$ моль/л;

В. $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.04$ моль/л; $[\text{CdCl}_2] = 0.00\text{--}0.08$ моль/л;
С. $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.06$ моль/л; $[\text{CdCl}_2] = 0.00\text{--}0.12$ моль/л.

Получив от преподавателя задание к лабораторной работе, необходимо приступить к ее выполнению:

1. Провести расчет требуемых объемов реагентов, входящих в состав заданной реакционной смеси. Результаты показать преподавателю.

2. Включить жидкостный термостат и установить температуру синтеза 80°C .

3. Взять заданное число подложек из ситалла и провести подготовку их поверхности согласно п. «Подготовка подложки к осаждению пленки». Подготовленные подложки опустить в дистиллированную воду.

4. Отдельно приготовить реакционные смеси, содержащие комплексные соли свинца и кадмия, и провести их смешение в реакторах из молибденового стекла, обращая особое внимание на порядок сливания реагентов и точность отбора проб.

5. Опустить держатели с подложками в реакционную смесь, плотно закрыть реакторы и установить их в термостат. Для каждого из них записать время начала процесса осаждения.

6. После окончания процесса осаждения в той же последовательности достать реакторы из термостата и, согласно вышеприведенной методике, обработать осажденные пленки.

7. Провести утилизацию отработанных реакционных смесей, следуя указаниям преподавателя.

Требования к оформлению отчета

Отчет должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- экспериментальной части;
- выводов по работе.

Во *введении* формулируются цель работы и ее практическая значимость.

В *теоретической части* описываются основные факторы изоморфной смесимости при формировании твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, основы гидрохимического осаждения сульфидов свинца и кадмия, а также механизм образования тонких пленок пересыщенных твердых растворов замещения.

В *экспериментальной части* подробно описываются гидрохимическое осаждение пленок сульфида свинца и кадмия, технология подготовки подложек, порядок приготовления реакционной смеси, условия проведения процесса синтеза (температура, время).

Выводы по работе должны содержать подробное описание полученных пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$: цвет, однородность слоя, уровень адгезии, изменение степени отражения света в зависимости от концентрации в реакционной смеси галогенидов аммония.

Вопросы для самоконтроля

1. Назовите основные компоненты реакционной смеси, используемой в лабораторной работе.
2. Что является комплексообразующими агентами для свинца и кадмия в реакционной смеси, почему?
3. Какие факторы способствуют изоморфному замещению металлов в кристаллической решетке?
4. Какова технология подготовки поверхности подложек? В чем важность этой операции?
5. Почему необходим определенный порядок сливания компонентов реакционной смеси?
6. Как связан состав пересыщенного твердого раствора с размерами микрокристаллитов пленки?
7. Что понимают под пересыщенными твердыми растворами?
8. Что может быть основной причиной образования пересыщенных твердых растворов при гидрохимическом осаждении?
9. Как связан состав пересыщенного твердого раствора с размерами микрокристаллитов пленки?

5.3. Определение толщин тонких пленок халькогенидов металлов с использованием интерференционного микроскопа (лабораторная работа 3)

Тонкие пленки, т. е. слои вещества, толщина которых варьируется от нескольких нанометров до десятков микрометров, представляют собой, по существу, особое агрегатное состояние. Физические свойства вещества, нанесенного на подложечный материал в виде тонкой пленки, существенно отличаются от свойств того же вещества в массивном образце и зависят как от толщины тонкопленочного слоя, так и от условия его образования. Известно, что по мере увеличения толщины пленок их оптические, электрические и функциональные свойства изменяются. Это происходит вследствие заметного вклада поверхностной проводимости носителей, адсорбции и диффузии примесей, поверхностных энергетических состояний, а также под влиянием переходного слоя между пленкой и подложкой, неоднородности по толщине, обусловленной способом получения, и квантовых эффектов при очень малых толщинах. Учет данных особенностей совершенно необходим для рационального использования таких тонкопленочных слоев, в частности, для создания новых приборов твердотельной микро- и наноэлектроники.

Необходимо отметить, что исследования структурных, механических, оптических, электрических свойств полупроводниковых пленок толщиной 20–40 мкм проводятся главным образом методами, разработанными для макроскопических образцов. Соответственно в первую очередь изучаются свойства пленок, присущие полупроводниковым материалам вообще. Для пленок более тонких, толщина которых соизмерима с дебаевским радиусом, применение классических методов исследования обнаруживает влияние на свойства пленок их толщины. Возрастает вклад поверхностных свойств, поверхностных состояний, рассеяния на поверхности. Сочетание объемных и поверхностных свойств, меняющееся с толщиной пленки, определяет собственно пленочные свойства. Поэтому определение толщины синтезируемых пленок является первостепенной задачей.

Целью настоящей лабораторной работы является ознакомление с методикой измерения толщины тонких пленок, а также непосредственное определение толщины синтезированных ранее халькогенидных слоев с применением микроинтерферометра Линника МИИ-4М.

5.3.1. Методы определения толщин тонких пленок

Определение толщины полупроводниковых, защитных и диэлектрических слоев может осуществляться различными методами. Рассмотрим основные из них.

Оптические методы.

А. Сопоставление окрашивания прозрачных пленок. Ньютон первым установил связь между цветом окрашивания пленки и ее толщиной. В этом методе цвет нанесенной определенной пленки сравнивают с цветом эталона с известной толщиной тонкопленочного слоя. Часто используется при изготовлении Si, SiO₂. Точность составляет 100–200 Å. Диапазон толщин пленок 0.05–1.5 мкм.

Б. Интерференционные методы. Используется пленка с вытравленной ступенькой до подложки, которая освещается монохроматическим источником. Лучи света отражаются от пленки и подложки, получаются интерференционные полосы, которые наблюдают в микроскоп.

Также используются метод полос равного хроматического порядка, интерферометр Майкельсона, Номарского и т. д.

В. Эллипсометрия. Метод неразрушающего измерения толщины прозрачной пленки по поляризационным характеристикам отраженного света от подложки. На образец падает луч линейно поляризованной плоской волны. После отражения от подложки и пленки изменяется характер поляризации света. По изменению поляризации отраженного луча от подложки можно оценить толщину пленки. Точность определения толщины пленки до 0.1 нм.

Магнитные методы.

А. Метод магнитных сил. Основан на использовании сил притяжения между магнитом и магнитной подложкой, покрытой немаг-

нитной пленкой. Если толщина пленки увеличивается, то сила притяжения уменьшается. Данный метод может быть также использован для никелевых покрытий на немагнитной подложке.

Б. Методы, основанные на использовании магнитных потоков, вихревых токов и магнитного насыщения. До настоящего времени не нашли широкого применения.

Электрические методы.

А. Измерение диэлектрической прочности. Вследствие ненадежности метод определения напряжения электрического пробоя для измерения толщины тонких пленок не рекомендуется.

Б. Измерение емкости. Измеряется емкость конденсатора (c), одна из пластин которого – проводящая подложка с нанесенной диэлектрической пленкой. Если диэлектрическая проницаемость пленки (ϵ) известна, то можно определить толщину пленки (d):

$$d = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot S}{c},$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная; S – площадь пластин.

Отметим, что к этим измерениям предъявляется ряд специфических требований: полное отсутствие в пленке сквозных проколов, точное значение диэлектрической постоянной.

В. Измерение омического сопротивления. Измерение омического сопротивления пленки – простая операция, которая может быть использована для определения толщины проводящих пленок на непроводящих подложках и для полупроводниковых эпитаксиальных слоев. Такой метод распространен при серийном производстве пленочных резисторов:

$$d = \frac{\rho \cdot l}{R \cdot w},$$

где d – толщина пленки; R – ее сопротивление; l – расстояние между контактами; w – ширина пленки; ρ – удельное сопротивление пленки.

Механические методы.

А. Гравиметрический метод. Один из самых простых способов определения толщины пленок. Он заключается в определении веса

подложки до и после осаждения пленки. Затем, считая пленку параллелепипедом и зная ее плотность, определяется толщина. Точность может достигать 1 %.

Б. Профилометрия. Данная методика заключается в использовании приборов с индикаторной иглой (профилометров, профилографов), сочетает в себе высокую воспроизводимость, технологичность работы с малыми силами и возможности анализа и получения 3d-изображений для характеристики поверхности тонких пленок.

Для простоты берут образец с вытравленной ступенькой на пленке до подложки, сканируют иглой профилометра поперек ступеньки и определяют перепад высот между верхней точкой пленки и подложкой. Полученное значение является толщиной пленки. С помощью иглы профилометра регистрируют на пленке ее волнистость, шероховатость, планарность, плоскостность и т. д. Профилометры обеспечивают малую силу давления зонда на поверхность пленки – до сотых долей микроньютона. Это открывает возможности работать с мягкими материалами, не оставляя на них царапин. Точность измерения толщины пленки – до нескольких ангстрем.

В. Секционирование или изготовление шлифа. Современное оборудование позволяет получать шлифы (срезы материала) толщиной до 20 нм. Пленку вместе с подложкой сошлифовывают с торца (или скалывают). При использовании оптического микроскопа с иммерсионными средами наилучшее разрешение может достигать 0.2 мкм. С помощью растрового электронного микроскопа можно определить толщину бокового среза пленки с точностью до нескольких нанометров.

Радиационные методы.

А. Рентгенографический метод. Основан на измерении ослабления в пленке соответствующего пучка рентгеновских лучей, отраженных кристаллической решеткой. Имеются серьезные ограничения данного метода, так как на изменение интенсивности оказывают влияние характеристики пленки, такие как размер кристаллов, напряжения и предпочтительная ориентация. Он может быть применен тогда, когда подложка содержит значительное количество элементов, присутствующих в пленке.

Видоизмененный метод поглощения заключается в измерении ослабления в пленке характеристического излучения материала подложки. Ослабление для данной длины волны является экспоненциальной функцией толщины пленки и зависит от коэффициента объемного поглощения материала пленки. Он не подвержен влиянию неосновных примесей или металлургической предыстории.

Б. Измерение эмиссии. Материал пленки возбуждается источником высокой энергии, таким как рентгеновские лучи, пучок электронов или радиоактивный источник. При этом измеряется интенсивность селективной длины волны характеристического излучения, эмиттируемого материалом пленки. Интенсивность эмиттируемого излучения прямо пропорциональна толщине для тонких пленок и возрастает экспоненциально для более толстых слоев, достигая максимальной величины.

Метод требует основного условия – чтобы материал подложки не содержал ни одного элемента, имеющегося в пленке.

В. Отражение β -лучей. Данный метод основан на оценке отраженных от пленки β -частиц, эмиттируемых радиоактивным источником. Интенсивность отраженных частиц зависит от толщины пленки и увеличивается с атомным номером материала тонкопленочного слоя, который должен быть отличен от атомного номера материала подложки. Необходимы эталоны толщин для материала пленки в требуемом интервале толщин.

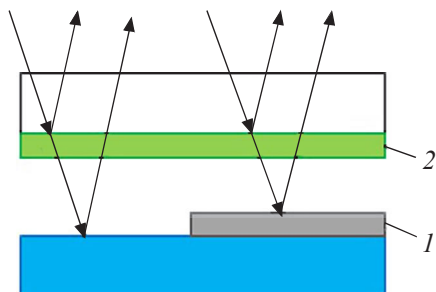
5.3.2. Основы интерференционного измерения толщин тонких пленок

Широко распространенным является интерференционный метод, основанный на наблюдении двух смещенных друг относительно друга систем интерференционных полос.

Интерференционная картина образуется при взаимодействии световых пучков, отраженных от поверхности, частично покрытой исследуемым слоем, и эталонного зеркала (рис. 5.5).

Ступенька (рис. 5.6, *а*), высота которой равна толщине покрытия, выполняется царапанием, травлением или экранированием участка подложки при нанесении пленки. Для увеличения резкости

Рис. 5.5. Схема образования картины интерференции при измерении толщины тонких пленок:
1 – исследуемый слой; 2 – эталонное зеркало



интерференционной картины на пленку со ступенькой можно нанести точно повторяющий рельеф высокоотражающий слой металла.

Если край пленки не образует крутую ступеньку, а является скошенным (рис. 5.6, а, справа), тогда соответствующие интерференционные полосы не имеют разрывов (рис. 5.6, б, справа), что позволяет правильно измерять их смещение. Точность измерений зависит только от погрешности определения величин $N_1 - N_4$.

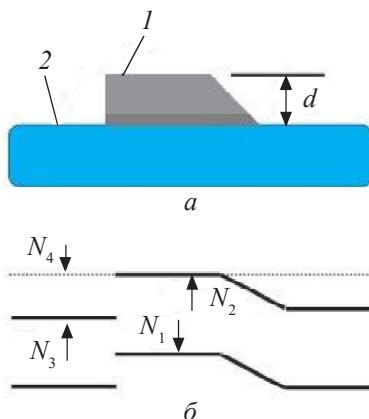


Рис. 5.6. Измерение толщины слоев по смещению интерференционных полос:

а – расположение измеряемого слоя 1 на подложке 2,
где d – толщина тонкой пленки; б – вид интерференционной картины;
 N_1, N_2 – первый и второй отсчеты при измерении интервала между полосами;
 N_3, N_4 – первый и второй отсчеты при измерении величины изгиба полосы

На рис. 5.7 приведена цифровая фотография, полученная для такого случая в интерферометре Линника МИИ-4М.

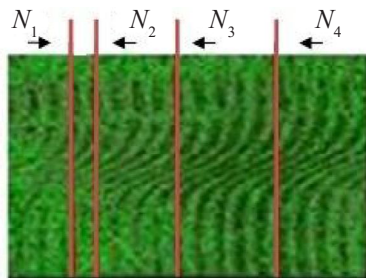


Рис. 5.7. Цифровая фотография ($\lambda = 566$ нм) интерференционной картины для случая, если ступенька на пленке не крутая

В этом случае толщину пленок d , нм, вычисляют по следующей формуле:

$$d = n \cdot \frac{N_4 - N_3}{N_2 - N_1} \cdot \frac{\lambda}{2}, \quad (5.1)$$

где n – число интервалов между полосами; λ – длина волны, для зеленого светофильтра $\lambda = 566$ нм, для желтого $\lambda = 600$ нм.

Если исследуемое покрытие является прозрачным на длине волны используемого света, то световая волна дважды проходит через него и изменение оптического пути равно $2d(n - 1)$, где n – показатель преломления покрытия. В этом случае толщину покрытия вычисляют по формуле

$$d = n \cdot \frac{N_4 - N_3}{N_2 - N_1} \cdot \frac{\lambda}{2(n - 1)}. \quad (5.2)$$

Если край пленки крутой (рис. 5.6, а, слева), данный метод может привести к грубой погрешности, так как он не позволяет выявить смещение полос $N_4 - N_3$. В этом случае нужно использовать источник белого света и по интерференционной полосе нулевого порядка правильно определить величину смещения интерференционных полос. На рис. 5.8 приведены

фотографии для такого случая, полученные в интерферометре Линника МИИ-4М в монохроматическом (рис. 5.8, *а*) и белом свете (рис. 5.8, *б*).

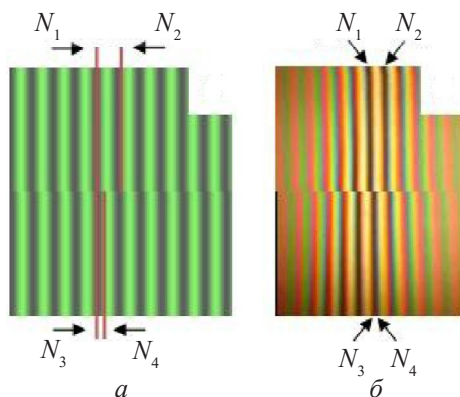


Рис. 5.8. Цифровая фотография интерференционной картины для случая, если ступенька на пленке крутая:

а – длина волны $\lambda = 566$ нм; *б* – белый свет

При работе в белом свете искривление в одну интерференционную полосу соответствует высоте неровности на исследуемой поверхности, равной 270 нм. Высота неровности (толщина пленки) d , нм, вычисляется по формуле

$$d = 270 \cdot n \cdot \frac{N_4 - N_3}{N_2 - N_1}. \quad (5.3)$$

Интерференционный метод контроля чистоты поверхности реализуется в двухлучевом микроинтерферометре В. П. Линника МИИ-4М. Этот прибор предназначен для определения высоты неровностей поверхностей в пределах 0.03–1 мкм, соответствующих 10–14-му классу шероховатости, а также для измерения толщины покрытий. Оптические системы интерферометров имеют увеличение 490 раз и поле зрения 0.32 мм.

5.3.3. Методика интерференционного измерения толщин пленок и покрытий

На рис. 5.9 представлена оптическая схема микроинтерферометра МИИ-4М, используемого в лабораторной работе.

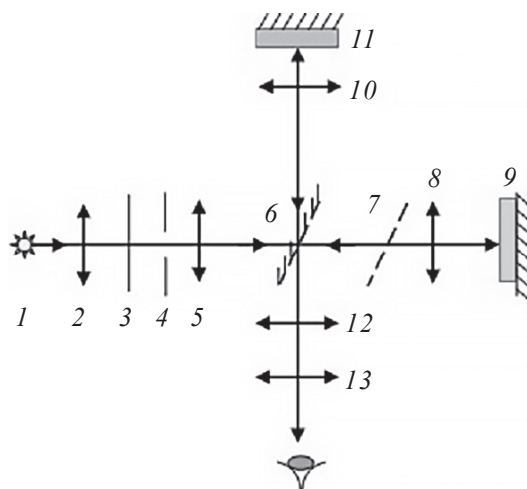


Рис. 5.9. Оптическая схема микроинтерферометра Линника МИИ-4М:

1 – источник света; 2 – конденсор; 3 – светофильтр; 4 – апертурная диафрагма; 5 – объектив; 6 – разделительная пластинка; 7 – компенсатор; 8 – объектив; 9 – эталонное зеркало; 10 – объектив; 11 – деталь; 12 – объектив; 13 – окуляр-микрометр

Пучок лучей от источника света (лампа накаливания) направляется конденсором через светофильтр в плоскость апертурной диафрагмы. Параллельный пучок света после выхода из объектива 5 падает на полупрозрачную разделительную пластинку. Отраженная от пластинки часть светового пучка, проходящая через первую ветвь интерферометра, собирается в фокальной плоскости объектива 10 на проверяемой поверхности детали. После отражения от детали пучок света снова проходит через объектив и пластину и собирается в фокусе объектива 12. Затем пучок лучей попадает в окуляр-микрометр визирного тубуса, при помощи которого наблюдается увеличенное изображение проверяемой поверхности.

Прошедшая через пластинку часть светового пучка (во второй ветви интерферометра) падает на компенсатор, который служит для компенсации разности хода лучей, образующейся за счет двукратного прохождения света пластинки в первой ветви интерферометра, и собирается в фокусе объектива 8.

После отражения от эталонного зеркала пучок света снова проходит объектив 8, компенсатор и падает на пластинку, которая одну часть лучей также пропускает, а другую отражает. Отраженная часть пучка интерферирует с пучками первой ветви интерферометра. Образующаяся интерференционная картина полос формируется объективом 12 в фокальной плоскости окуляра. Таким образом, в фокальной плоскости окуляра можно одновременно наблюдать изображение интерференционных полос и изображение проверяемой поверхности. Для наблюдения интерференционной картины в монохроматическом свете применяется светофильтр, который выключается, если наблюдение проводится в белом свете.

На рис. 5.10 изображен внешний вид микроинтерферометра МИИ-4М. Прибор имеет основание с отверстием сбоку, в которое может быть установлена фотокамера или рамка с матовым стеклом. На полый цилиндрической колонке установлен предметный столик, перемещающийся при помощи двух винтов 9 с ценой деления барабанов 0.005 мм. Предметный столик можно поворачивать вокруг вертикальной оси и закреплять зажимным винтом. Для визуальных наблюдений в колонке имеется визирный тубус, в отверстие которого вставляется винтовой окуляр-микрометр для наблюдения и измерения интерференционных полос. В поле зрения окуляра-микрометра видны шкала с известной ценой деления и две перекрещивающиеся взаимно перпендикулярные линии.

Фокусировка микроскопа на объект измерения осуществляется вращением винта 16. Перемещение объектива 10 (см. рис. 5.9) может быть отсчитано по барабану, цена деления которого 0.003 мм. Прибор содержит осветительную и разделительную части, а также устройство для изменения ширины и направления интерференционных полос.

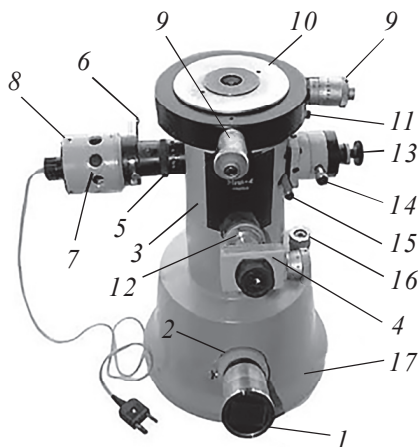


Рис. 5.10. Микроинтерферометр Линника МИИ-4М:

1 – стекло; 2 – отверстие; 3 – цилиндрическая колонка; 4 – окуляр-микрометр; 5 – кольцо; 6 – пластинка; 7 – фонарь; 8, 9 – винты; 10 – предметный столик; 11 – зажимной винт; 12 – визирный тубус; 13, 14 – винты; 15 – рукоятка; 16 – микрометрический винт; 17 – основание

Осветительная часть микроскопа (рис. 5.10) включает фонарь с винтом 8 для центрирования лампы и трубу, в которой установлена горизонтально выдвигающаяся пластинка с тремя отверстиями.

В два крайних отверстия поставлены светофильтры (желтый и зеленый), центральное – свободно и используется при работе в белом свете. Для изменения диаметра апертурной диафрагмы служит кольцо.

В средней разделительной части прибора установлены объектив 10 (см. рис. 5.9), разделительная пластинка 6, компенсатор 7 и рукоятка со шторкой 15 (см. рис. 5.10) для выключения объектива 8 (см. рис. 5.9) из хода лучей.

Ширина интерференционных полос изменяется вращением винта 14 (см. рис. 5.10) вокруг своей оси, а изменение направления полос – вращением этого же винта вокруг оси всей интерференционной головки. Винтом 13 интерференционные полосы можно сместить в поле зрения микроскопа.

Задание и порядок выполнения лабораторной работы

В лабораторной работе по указанию преподавателя могут использоваться следующие варианты задания:

А. Исследовать кинетику роста пленок сульфида свинца и твердого раствора замещения на его основе, полученных гидрохимическим осаждением, при введении в реакционную смесь хлорида аммония (NH_4Cl) или хлорида кадмия (CdCl_2).

В. Исследовать кинетику роста пленок сульфида свинца и твердого раствора замещения на его основе, полученных гидрохимическим осаждением, при введении в реакционную смесь йодида аммония (NH_4I) или хлорида кадмия (CdCl_2).

Порядок проведения лабораторной работы:

1. На исследуемом тонкопленочном образце царапаньем создать ступеньку.

2. Положить подложку с исследуемым покрытием, имеющим ступеньку, на предметный столик пленкой вниз, к объективу.

3. Включить осветительную лампу интерферометра.

4. Повернуть рукоятку (рис. 5.10) до положения указателя (стрелки) на «вертикально» и, вращая микрометрический винт 16, сфокусировать микроскоп на поверхность проверяемой пленки.

5. Повернуть рукоятку до горизонтального положения стрелки, после чего в поле зрения должны появиться интерференционные полосы.

6. Вращая винт 16, добиться, чтобы полосы были резкими и одновременно было видно изображение поверхности проверяемого тонкопленочного слоя. Добиться наибольшего контраста полос поворотом кольца (т. е. уменьшить отверстие диафрагмы).

7. Винтом 14 отрегулировать интервал между полосами, чтобы они имели вид как на рис. 5.8, б. Этим же винтом установить интерференционные полосы перпендикулярно к ступеньке на исследуемой поверхности. С помощью винтов 9 добиться такого положения образца, при котором ступенька попадает в поле зрения микроскопа.

8. Для случая, когда ступенька на пленке не крутая (см. рис. 5.6, а, справа), интерференционная картина схема-

тически изображена на рис. 5.6, б справа, а для конкретного образца – на цифровой фотографии, полученной в микроинтерферометре МИИ-4М (см. рис. 5.7). Для измерения величины интервала между соседними полосами N_1 и N_2 и величины изгиба ($N_4 - N_3$) навести нить перекрестия на соответствующие участки темных полос (рис. 5.7) и снять отсчеты по шкале и барабану окуляра-микрометра. Вычислить толщину тонкой пленки по формулам (5.1) или (5.2).

9. Для случая, когда ступенька на пленке крутая (см. рис. 5.6, а, слева), интерференционная картина схематически изображена на рис. 5.6, б слева и для конкретного образца – на цифровой фотографии на рис. 5.8, а в монохроматическом свете. По ней невозможно определить изгиб полосы. В этом случае следует использовать источник белого света (рис. 5.8, б) и по интерференционной полосе нулевого порядка, которая не имеет радужной окраски, определить смещение полосы. Определить толщину d по приведенному выше соотношению (5.3).

Требования к оформлению отчета

Отчет должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- экспериментальной части;
- выводов по работе.

Во *введении* формулируются цель работы и ее практическая значимость.

В *теоретической части* рассматриваются вопросы необходимости знания толщины синтезируемых сульфидных пленок и ее влияния на морфологию, структуру и фотоэлектрические свойства слоев. Также описываются основные методы измерения толщин тонких пленок и покрытий, применяемые в настоящее время на практике.

В *экспериментальной части* необходимо изобразить оптическую схему интерферометра Линника, кратко описать методику из-

мерения толщины на указанном приборе. Построить кинетические кривые роста пленок в зависимости от концентрации сенсibiliзирующей добавки аммонийной соли или хлорида кадмия.

Выводы по лабораторной работе должны содержать подробное описание полученных результатов по измерению толщины пленок сульфида свинца или твердого раствора на его основе.

Вопросы для самоконтроля

1. Приведите методы определения толщин тонких пленок.
2. Что собой представляет микроинтерферометр Линника?
3. Каковы технические возможности микроинтерферометра Линника по определению минимальных и максимальных толщин пленок и покрытий?
4. Опишите оптическую схему работы микроинтерферометра Линника.
5. Какова последовательность проведения операций по определению толщины пленки на интерферометре МИИ-4М?

5.4. Исследование фотоэлектрических свойств гидрохимически осажденных пленок сульфида свинца PbS (лабораторная работа 4)

Сульфид свинца является одним из наиболее чувствительных материалов в ближней ИК-области спектра. В связи с этим он находит широкое применение в оптоэлектронике при создании высокотемпературных пирометров, датчиков открытого пламени, спектрофотометров, систем контроля технологических операций в металлургии, машиностроении, орбитальных фотоприемных устройств для обнаружения пусков баллистических ракет.

Относительно механизма fotocувствительности пленок PbS в настоящее время нет единого мнения. Общепринятой считается точка зрения, что определяющий вклад в fotocувствительность вносит оптимальное содержание в осажденном слое кислорода или кислородсодержащих фаз (PbO, PbSO₄, PbSO₃ и др.). На кафедре

физической и коллоидной химии УрФУ было установлено, что сенсифицировать пленки сульфида свинца можно также путем введения в реакционную смесь при их осаждении галогенидов аммония. Существует предположение, что фоточувствительность пленок PbS в этом случае является следствием легирования материала галогенид-ионами. Этот процесс сопровождается изменением типа проводимости полупроводника (с «*n*» на «*p*») и оптимизацией концентрации в слое носителей.

Экспериментально было установлено, что введение в реакционную смесь солей NH_4Cl , NH_4I и варьирование их концентрации в растворе в каждом случае по-своему изменяет морфологию и фотозлектрические свойства гидрохимически осажденных пленок PbS. При комнатных температурах наибольшей фоточувствительностью обладают пленки, полученные с добавлением йодистого аммония.

Целью настоящей лабораторной работы является изготовление чувствительных элементов на основе сульфида свинца, проведение измерений их основных параметров и установление влияния на свойства пленок содержания в реакционной смеси солей галогенидов аммония.

5.4.1. Природа инфракрасного излучения и его источники

Инфракрасное излучение является результатом последовательного превращения кинетической энергии частиц веществ в энергию их возбужденного состояния и затем – в энергию электромагнитного излучения. Оно занимает интервал длин волн от 0.75 до 1000 мкм. При этом условно подразделяется на «ближнее» (0.75–1.5 (3) мкм), «среднее» (1.5–6.0 мкм) и «дальнее» (6.0–40 мкм). В некоторых источниках отдельно выделяют «ультрадальнее» излучение (40–1000 мкм) (рис. 5.11).

В природе все тела обладают инфракрасным излучением, в связи с чем оно является важнейшим носителем информации об их строении, составе и температуре. Измерение ИК-излучения природных и техногенных объектов – один из основных разделов сенсорной техники.

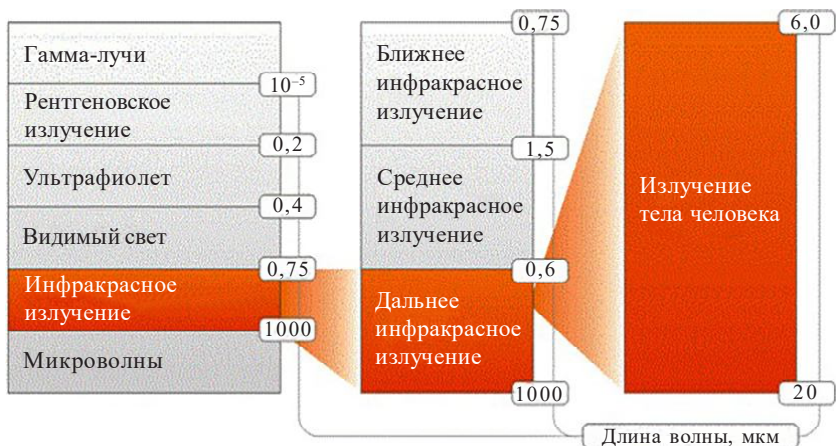


Рис. 5.11. Спектр электромагнитных волн

Температура окружающей среды – около 300 К. Максимум излучения такого фона – 10 мкм. При повышении температуры тела интенсивность ИК-излучения повышается. При этом увеличивается частота излучения и уменьшается его длина волны. Поверхность Солнца, нагретая до 5900 К, имеет максимум излучения уже на длине волны 0.55 мкм, т. е. в диапазоне видимого света. Измеряя мощность и определяя спектральный диапазон ИК-излучения, можно обнаруживать объекты, контролировать их перемещение в пространстве, определять температуру тел, проводить их химический анализ. «Тепловое изображение» объектов за счет их излучения можно видеть и в темное время суток. На этом же принципе со спутников можно получать тепловое изображение поверхности Земли и решать тем самым многие народно-хозяйственные задачи в области экологии, геологии, сельского хозяйства. За счет наличия в земной атмосфере паров воды и газов (в первую очередь CO_2) происходит частичное поглощение атмосферой определенных длин волн. На рис. 5.12 приведена спектральная кривая поглощения ИК-излучения атмосферой Земли с существующими на ней так называемыми «окнами прозрачности», имеющими важное значение для использования ИК-техники.

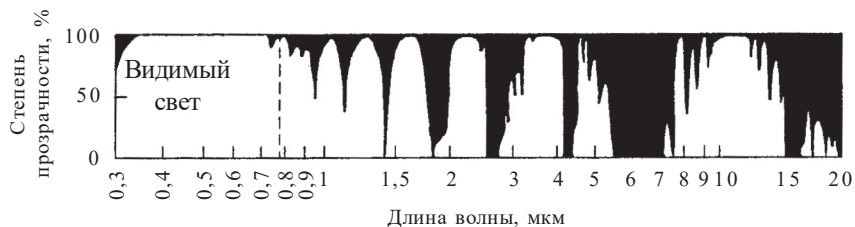


Рис. 5.12. Избирательное поглощение земной атмосферой лучистого потока, излучаемого Солнцем

Инфракрасное излучение разделяют на когерентное и некогерентное: первое – связанное излучение волны, имеющее одинаковую частоту и постоянную разность фаз (лазеры); второе – электромагнитные колебания, не связанные между собой по частоте и фазе. Это излучение большинства источников, представляющих собой спектр частот, оно хаотически не согласовано по времени и направлению.

По физической природе и происхождению источники излучения можно разделить на четыре группы:

- 1) источники температурного излучения в виде нагретых тел или полученные в результате сжигания горючих веществ;
- 2) электролюминесцентные источники, генерирующие ИК-излучение при прохождении электрического тока через газ или пары металла (газосветные лампы);
- 3) когерентные квантовые источники – лазеры или ОКГ (оптические квантовые генераторы);
- 4) природные естественные источники – температурные источники (Солнце, Луна, Земля, планеты, поверхность моря, облака, участки суши).

Рассмотрим основные из них.

Абсолютно черное тело (АЧТ). Это излучатель, поглощающий все падающее на него излучение независимо от направления его распространения, спектрального состава и состояния поляризации; АЧТ – эталонный источник потока излучения, для которого выполняются основные законы инфракрасного излучения. Его применяют для градуировки фотоприемников, определения характеристик

пропускания и поглощения различных материалов, а также спектральных характеристик монохроматоров, для контроля пирометров и радиометров и других измерительных приборов. В природе абсолютно черных тел не существует, однако искусственно удается создать излучатели, свойства которых приближаются к свойствам черного тела. Эффективный коэффициент теплового излучения АЧТ равен $\varepsilon_{\text{эфф}} = 0.995$.

Конструктивно это непрозрачная замкнутая полость с равномерно нагретыми стенками и имеющая отверстие для выхода излучения, причем стоит отметить разнообразие по геометрии полостей (рис. 5.13).

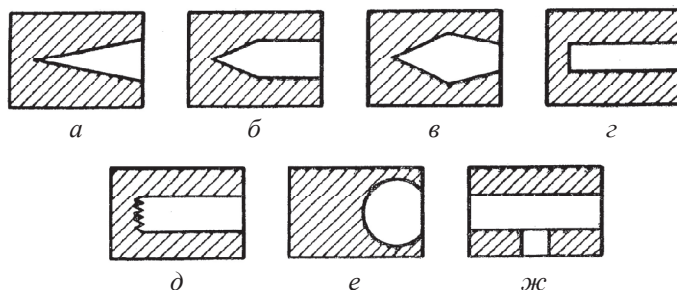


Рис. 5.13. Формы полостей, применяемые для создания моделей АЧТ:

а–в – полости с использованием кругового конуса; *г–д* – цилиндрические или коробчатые полости с гладким и гофрированным дном;
е – сферическая полость; *ж* – трубка с отверстием (щелью)

На рис. 5.14 изображена конструкция эталонного абсолютно черного тела с конической формой полости.

Силитовый излучатель (глобар). Представляет собой стержень из карбида кремния, нагреваемый электрическим током. Обычно его диаметр 6–8 мм, а длина – около 250 мм. Рабочая температура 1200–1300 К. Часто глобары покрывают защитным слоем двуокси тория, что позволяет повысить их рабочую температуру до 2273 К. Коэффициент излучения $\varepsilon \approx 0.85$.

Штифт Нернста. Стержень диаметром 1–3 мм и длиной до 30 мм из окисдно-керамической массы, состоящей из окислов циркония

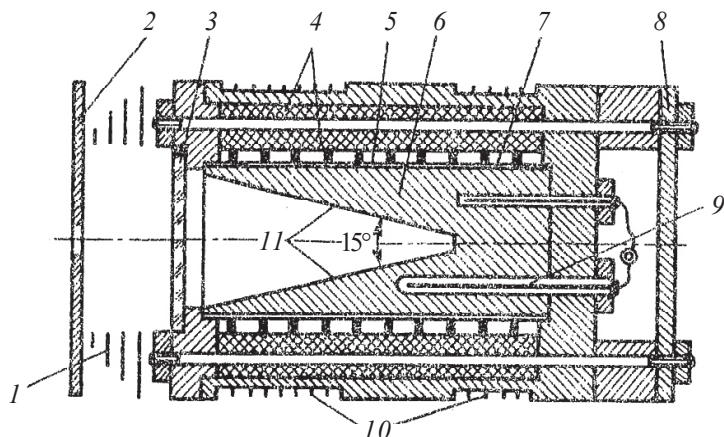


Рис. 5.14. Конструкция эталонного черного тела с конической формой полости:

1 – охлаждаемые воздухом диафрагмы-радиаторы; 2 – сменная калиброванная диафрагма; 3 – прозрачное для излучения защитное окно; 4 – теплоизолятор; 5 – нагревательная спираль; 6 – медный цилиндрический стержень (в котором выточен конус); 7 – изолятор из слюды; 8 – крышка; 9 – термисторы; 10 – ребра на корпусе (для лучшего охлаждения); 11 – коническая полость

и иттрия. К его концам припаивают электроды из платиновых проволок. Рабочая температура штифта 1700–2000 К, а коэффициент излучения $\varepsilon = 0.5$.

Электрические лампы накаливания. Это источники излучения, которые получают в результате теплового излучения твердых тел, нагретых до высоких температур проходящим через них электрическим током. При этом твердое тело заключено в стеклянный баллон, заполненный газом. Используются в качестве источников видимого и ближнего инфракрасного излучения в диапазоне от 0.35 до ~3 мкм. Максимум излучения находится в области 1 мкм. Температура тел накала достигает 3000 К. При этом средний коэффициент излучения при данной температуре в области 2–3 мкм составляет 0.32–0.35.

Солнце. Около половины солнечной энергии излучается в инфракрасной области спектра, 40 % – в видимой области и 10 % – в ультрафиолетовой и рентгеновских областях. Спектр его излуче-

ния за пределами земной атмосферы, т. е. в космосе, примерно совпадает со спектром излучения АЧТ, имеющего температуру 6000 К. До поверхности Земли от Солнца через атмосферу доходит в основном излучение в диапазоне длин волн 0.3–3.0 мкм с полосами поглощения, определяемыми содержащимися в атмосфере парами воды, углекислым газом и озоном. В приземных слоях атмосферы излучение солнца эквивалентно излучению АЧТ с температурой 5600 К.

Луна. Инфракрасное излучение Луны, как и Земли, состоит из собственного и отраженного солнечного излучения. Луна излучает как АЧТ, нагретое до температуры 400 К. Длина волны, соответствующая максимуму собственного излучения, составляет 7.2 мкм.

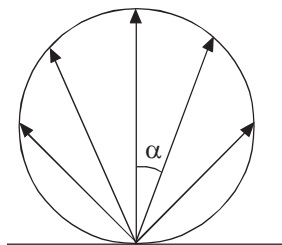
Поверхность Земли. При наблюдении Земли из космоса можно рассматривать две составляющие излучения – отраженный поток (отраженное солнечное излучение) и собственное излучение. Последнее сравнимо по значению с отраженным солнечным излучением на длинах волн больше 3–4 мкм. На длине 5 мкм эти две составляющие становятся равными. Принимают, что собственное излучение Земли соответствует излучению АЧТ с температурой 300 К. В дневное время излучение земной поверхности состоит из отраженного и рассеянного солнечного света и собственного теплового излучения. Спектральная характеристика излучения имеет два максимума: один при длине волны $\lambda = 0.5$ мкм (солнечное излучение), а другой – при $\lambda = 10$ мкм (собственное излучение, соответствующее температуре поверхности 280 К). Максимум между ними приходится на длину волны 3.5 мкм. При $\lambda < 4$ мкм большая часть излучения обусловлена отраженной солнечной радиацией, интенсивность которой зависит от положения Солнца, облачности и коэффициента отражения земного покрова.

Атмосфера Земли. Следует различать собственное излучение атмосферы, обусловленное наличием в ней водяного пара, углекислого газа и озона, и рассеянное излучение Солнца. В диапазоне длин волн 3–4 мкм почти в любых условиях энергетическая яркость собственного и рассеянного излучения одинакова. В области коротких длин волн рассеянное излучение является преобладающим,

так что собственное излучение ночью невелико, а днем им можно вообще пренебречь. При длинах волн более 4 мкм доминирует собственное излучение. Максимум интенсивности собственного излучения атмосферы лежит в районе 10 мкм.

5.4.2. Основные законы инфракрасного излучения

Закон Ламберта. Энергетическая яркость излучающей поверхности источника во всех направлениях одинакова и не зависит от направления излучения. Сила излучения в рассматриваемом направлении пропорциональна косинусу угла α между данным направлением и перпендикуляром к излучающей поверхности:



$$I = I_0 \cdot \cos \alpha, \quad (5.4)$$

где I_0 – сила излучения в направлении, перпендикулярном поверхности.

Закон Ламберта строго выполняется только для абсолютно черного тела и идеально рассеивающих или идеально поглощающих поверхностей.

Закон Кирхгофа. Устанавливает связь между способностью тела испускать и способностью поглощать энергию излучения. В условиях термодинамического равновесия отношение спектральной плотности испускаемого потока излучения E_λ к спектральному коэффициенту поглощения этого тела α_λ для определенных длин волн, температуры и направления излучения есть величина постоянная для всех тел, независимо от их природы, и равная спектральной плотности потока излучения абсолютно черного тела при той же температуре.

В условиях термодинамического равновесия спектральная излучательная способность равна поглощательной способности при той же длине волны и температуре $\alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda$. Это следствие дает возможность рассчитывать излучаемую телом энергию по его спектральному коэффициенту поглощения и спектральной плотности излучения АЧТ (E_0):

$$E_\lambda = \alpha_\lambda \cdot E_0(\lambda, T). \quad (5.5)$$

Тела, хорошо поглощающие излучение в данной спектральной области, хорошо излучают в той же области спектра. Из всех тел, при одной и той же температуре, абсолютно черное тело обладает максимальной интенсивностью излучения для всех длин волн.

Закон Стефана–Больцмана. Энергетическая светимость абсолютно черного тела пропорциональна четвертой степени его абсолютной температуры:

$$E = \sigma \cdot T^4, \quad (5.6)$$

где σ – постоянная Стефана–Больцмана, равна $5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м² · К⁴).

С повышением температуры резко повышается энергетическая светимость тел. Так, при $T = 4000$ К 1 см² поверхности излучает около 1 кВт энергии.

Закон Планка. Зависимость функции спектральной плотности излучаемости АЧТ от длины волны и температуры подчиняется закону Планка и описывается формулой

$$E_{\lambda, T} = \frac{C_1}{\lambda^5 \cdot (\exp \frac{C_2}{\lambda \cdot T} - 1)}, \quad (5.7)$$

где $C_1 = 3.74 \cdot 10^4$ Вт · мкм⁴/см² = $3.74 \cdot 10^{-12}$ Вт · см²; $C_2 = 1.438 \times 10^4$ мкм · град; $C_1 = 2\pi \cdot h \cdot c^2$; $C_2 = h \cdot c/k$; $h = 6.625 \cdot 10^{-34}$ Дж · с – постоянная Планка; $c \approx 2.98 \cdot 10^{10}$ см/с – скорость света в вакууме; $k = 1.3805 \cdot 10^{-23}$ Дж/град – постоянная Больцмана.

Закон смещения Вина. Произведение длины волны максимального излучения тела на его абсолютную температуру есть величина постоянная:

$$\lambda_{\max} \cdot T = \text{const} = c, \quad (5.8)$$

где c – постоянная величина, равная 2897.82 мкм · К.

Длина волны максимума излучения обратно пропорциональна абсолютной температуре.

Таким образом, по закону Вина длина волны (в мкм), на которую приходится максимум излучения, обратно пропорциональна абсолютной температуре и равна

$$\lambda_{\max} = 2898.82 / T. \quad (5.9)$$

Для всех практически достижимых температур λ_{\max} находится в ИК-области. Только при температурах больше 4000 К λ_{\max} сначала совпадает с красной областью спектра, а затем при $T = 5000$ К – с желтой, т. е. с увеличением температуры максимум излучения АЧТ смещается в сторону более коротких длин волн.

5.4.3. Приемники инфракрасного излучения

Приемник оптического излучения (ПОИ) – незаменимый элемент инфракрасных приборов, предназначен для преобразования энергии оптического излучения в электрическую (или какую-либо другую) энергию, более удобную для непосредственного измерения.

Приемники излучения можно разбить на четыре группы: тепловые, фотоэлектрические (на внутреннем и внешнем фотоэффекте), фотохимические и «прочие», не вошедшие в первые три группы.

Тепловые ПОИ. Основаны на преобразовании оптического излучения сначала в тепловую энергию, а затем в электрическую, отличаются друг от друга физическими принципами работы. К ним можно отнести:

- *болометры* – основаны на изменении сопротивления чувствительного элемента под действием тепла, возникающего при падении потока оптического излучения;

- *термоэлементы* – ПОИ, использующие термоэлектрический эффект;

- *калориметры* – поглощенный поток оптического излучения преобразуется в тепло, измеряется различными чувствительными элементами;

- *пирозлектрические ПОИ* – основаны на изменении параметров сегнетоэлектриков под действием падающего лучистого потока;

- *оптико-акустические приемники* – основаны на расширении объема газа под действием падающего излучения;

- *дилатометрические ПОИ* – основаны на тепловом расширении твердых тел под действием поглощенной части падающего потока излучения.

Фотоэлектрические ПОИ. Делятся на две большие группы: ПОИ на основе *внутреннего* и *внешнего фотоэффекта*. В фотоэлектрических приемниках излучения падающие на него фотоны оптического излучения прямо взаимодействуют с его кристаллической решеткой, в результате чего освобождаются носители тока. Если носители тока переходят в зону проводимости и остаются в полупроводнике, то наблюдается внутренний фотоэффект. В фоторезисторах внутренний фотоэффект приводит к увеличению их электропроводности (фотопроводимости). Если носители тока (фотоэлектроны), возникающие в веществе при его освещении, эмитируются в вакуум или газ, образуя ток во внешней цепи, то наблюдается внешний фотоэффект.

5.4.4. Параметры и характеристики приемников излучения

Для оценки технических свойств и эффективности использования приемников излучения применяют систему параметров и характеристик.

П а р а м е т р — это величина, характеризующая определенное свойство ПИ, служащая критерием оценки его качества при работе в определенных условиях. Параметр можно измерить экспериментально или вычислить по данным измерений других величин.

Х а р а к т е р и с т и к о й называют зависимость, описывающую изменение какого-либо параметра ПИ при изменении внешних факторов. Характеристику можно выразить формулой, графиком или таблицей.

Основными параметрами и характеристиками ИК-приемников являются следующие.

Внутреннее (темновое) сопротивление R_T . Сопротивление чувствительного элемента при отсутствии облучения. Величина сопротивления влияет как на свойства самого приемника, так и на свойства входной цепи электронной схемы усиления сигнала фотоэлектрического приемника. Сопротивление зависит от окружающей температуры, материала фотослоя и формы чувствительной площади.

Вольт-ваттная чувствительность S_u . Определяется как отношение сигнала в вольтах, возникающего на нагрузочном сопротивлении (в согласованном режиме), к величине потока излучения, падающего на чувствительный элемент фотоприемника:

$$S_u = \frac{U_c}{E_s \cdot A_\phi}, \quad (5.10)$$

где U_c – величина фотоответа, В; E_s – эффективная плотность лучистого потока, падающего на чувствительный элемент фотоприемника, выраженная в Вт/см², определяемая источником излучения и конструкцией измерительного стенда; A_ϕ – площадь чувствительного элемента фотоприемника, см²; S_u – измеряется в В/Вт.

Различают *интегральную и монохроматическую вольт-ваттную чувствительность*, исходя из интегрального либо монохроматического потока излучения. Обычно фотоприемник оценивают интегральной вольт-ваттной чувствительностью.

Определение вольт-ваттной чувствительности проводится путем измерения сигнала фотоотклика, выражающегося в форме падения напряжения на согласованном нагрузочном сопротивлении измерительных стендов при частоте модуляции лучистого потока 800, 1000 или 1200 Гц и последующем расчете по представленной формуле. Напряжение смещения устанавливается в зависимости от размера чувствительного элемента и составляет в среднем 10–30 В/мм.

Задаваемые значения эффективной облученности учитывают коэффициент формы модулятора, конструктивные особенности измерительных стендов и относительную световую эффективность источника излучения. При сравнении между собой фотодетекторов по вольт-ваттной чувствительности определяют также ее удельную величину как величину, приведенную к 1 В напряжения смещения.

Шумы фотоприемника $U_{ш}$. Под шумами понимают хаотические сигналы с переменной амплитудой и частотой, случайно возникающие в цепи приемника. Уровень шума ограничивает предельные возможности приемника в части регистрации слабых сигналов. Для фоторезистора характерны токовые ($1/f$) и радиационные

(фоновые) шумы. Первые являются следствием изменения сопротивления цепи приемника при протекании темнового тока, возникающего вследствие теплового движения электронов и их рекомбинации с положительными носителями (дырками), а также характеризуют качество контактов. Вторые появляются вследствие реакции приемника на флуктуации фонового излучения от его среднего значения, что проявляется флуктуациями скоростей генерации и рекомбинации носителей заряда. При достаточно глубоком охлаждении именно он определяет предел пороговой чувствительности фотоприемника. В то же время при уменьшении толщины фоточувствительной пленки определяющим становится вклад токовых или $1/f$ шумов.

Шумы измеряются в вольтах и для различных фотоприемников на основе сульфида и селенида свинца составляют, как правило, от единиц до нескольких десятков микровольт.

Величина собственного шума фотоприемника ($U_{\text{ш}}$) определяется как

$$U_{\text{ш}} = \sqrt{U_{\text{с}}^2 - U_{\text{ут}}^2}, \quad (5.11)$$

где $U_{\text{с}}$ – измеренное напряжение суммарного значения шума фотоприемника; $U_{\text{ут}}$ – напряжение шума усилительного тракта измерительного стенда.

Пороговая чувствительность P_i . Минимальная величина лучистого потока определенного спектрального состава, падающего на фотоприемник, которая на выходе создает сигнал, равный напряжению шумов, представляет собой пороговую чувствительность. Пороговая чувствительность, отнесенная к полосе пропускания 1 Гц и единичной площади фоточувствительного элемента (1 см^2), получила название *удельной пороговой чувствительности*, Вт/Гц^{1/2}:

$$P_{(1 \text{ Гц}, 1 \text{ см}^2)} = \frac{U_{\text{ш}}}{S_u \cdot \sqrt{\Delta f}}, \quad (5.12)$$

где $U_{\text{ш}}$ – напряжение шумов приемника, В; S_u – вольт-ваттная чувствительность, В/Вт; Δf – полоса частот усилительного тракта, Гц.

Удельная обнаружительная способность D^* (см · Гц^{1/2}/Вт). Удобнее пользоваться величиной, обратной пороговой чувствительности P_r , приведенной к единичной приемной площадке (A_Φ):

$$D^* = \frac{S_u \cdot \sqrt{\Delta f \cdot A_\Phi}}{U_{\text{ш}}}. \quad (5.13)$$

Удельная обнаружительная способность (D^*) характеризует возможность использования фотоприемника для обнаружения предельно малых сигналов. Чем больше она по абсолютной величине, тем лучшей чувствительностью обладает фотоприемник. Удельная обнаружительная способность является результирующим параметром, позволяющим сравнивать любые фоторезисторы для заданных условий измерений: температуры, величины телесного угла и частоты модуляции лучистого потока. Отношение удельной обнаружительной способности к *коэффициенту использования излучения* K_u дает величину удельной обнаружительной способности в максимуме спектральной характеристики:

$$D_{\lambda_{\text{max}}}^* = \frac{D^*}{K_u}. \quad (5.14)$$

Определение обнаружительной способности фотоприемников проводится расчетным путем по результатам измерений их вольт-ваттной чувствительности S_u или сигнала фотоотклика, напряжения шума $U_{\text{ш}}$ при оптимальном значении напряжения смещения, обеспечивающем максимальное соотношение величины сигнал U_c – шум с учетом облученности чувствительной площадки и ее площади A_Φ . В качестве расчетных формул для определения $D_{\lambda_{\text{max}}}^*$ используют выражение

$$D_{\lambda_{\text{max}}}^* = \frac{S_u}{U_{\text{ш}}} \cdot \frac{\sqrt{\Delta f \cdot A_\Phi}}{K_u} = \frac{U_c \cdot \sqrt{\Delta f}}{U_{\text{ш}} \cdot E_s \cdot K_u \cdot \sqrt{A_\Phi}}. \quad (5.15)$$

Постоянная времени (инерционность) τ . Характеризует быстродействие прибора и определяет максимально возможную частоту модуляции лучистого потока, падающего на приемник.

Под ней понимают промежуток времени от начала момента облучения приемника до момента, когда выходная величина сигнала достигает 0.63 установившегося максимального значения (0.7 при синусоидальной модуляции). Если τ очень велико, то при большой частоте модуляции (прерывания потока) приемник не будет успевать реагировать на излучение. Это приведет к снижению выходного сигнала, а следовательно, и к уменьшению пороговой чувствительности и обнаружительной способности.

Спектральная характеристика. Это изменение вольтовой или пороговой чувствительности фотоприемника в зависимости от длины волны принимаемого монохроматического излучения. На спектральной характеристике выделяют характерные точки, которые соответствуют максимальной монохроматической чувствительности фотоприемника ($\lambda = \lambda_{\max}$) и чувствительности, равной 0.1 от максимальной (λ_1 – коротковолновая граница чувствительности, λ_2 – длинноволновая граница чувствительности). Значения λ_1 и λ_2 в целом определяют спектральный диапазон чувствительности фотоприемника. Для сравнения различных фотоприемников используют относительные спектральные характеристики, которые получают путем определения фоточувствительности на определенной длине волны к λ_{\max} . При известной величине запрещенной зоны полупроводникового материала, выраженной в электрон-вольтах, длинноволновая граница фоточувствительности в микрометрах может быть определена как

$$\lambda_{\text{гр}} = \frac{1.24}{\Delta E}. \quad (5.16)$$

Спектральные характеристики фотоприемников на основе одного и того же полупроводникового материала (в частности, PbS, PbSe, CdS) могут существенно различаться как положением λ_{\max} , так и непосредственно спектральным диапазоном чувствительности. Это, как правило, определяется химическим и фазовым составом материала чувствительного слоя, присутствие в котором электрически активных примесей приводит к изменению ширины запрещенной зоны в сравнении с ΔE основного полупроводникового материала.

5.4.5. Измерение фоточувствительных характеристик пленок PbS

Изготовление фоточувствительных элементов. Для исследования фоточувствительных свойств осажденных пленок сульфида свинца необходимо изготовить фоточувствительные элементы. Технология их изготовления включает следующие операции:

1. Из осажденной на подложке пленки сульфида свинца скрайбированием вырезается полоса шириной 10 мм.

2. Вдоль вырезанной полоски по центру наклеивается изолен-та или скотч шириной 5 мм для защиты чувствительного слоя по всей длине.

3. На незащищенные части чувствительного слоя, представляющие собой боковые полосы шириной 2.5 мм, электрохимическим способом наносится пленка металлического никеля. Никель является материалом, обеспечивающим омический контакт с полупроводниковой пленкой сульфида свинца. Нанесение никелевого слоя проводится в специальной электрохимической ячейке при плотности тока, заданной преподавателем.

4. После нанесения ровного никелевого покрытия, которое в дальнейшем будет играть роль контактных площадок в элементах, подложка тщательно промывается дистиллированной водой, промокается фильтровальной бумагой и сушится на воздухе в течение не менее 15 мин.

5. После сушки с подложки удаляют защитную полосу изолен-ты или скотча, избегая попадания на чувствительный слой влаги либо других загрязнений.

6. Проводят скрайбирование подложки с никелевыми контак-тами вдоль ее короткой стороны с шагом 5 мм, нарезаая сенсорные элементы размером 10×5 мм.

7. Изготовленные элементы маркируют, нанося карандашом на их обратную сторону порядковые номера.

Изготовленные таким образом сенсорные элементы имеют площадь чувствительного слоя 5×5 мм². Для последующих исследований фоточувствительных свойств отбирают три наиболее качественно изготовленных элемента (чипа), исключая по возможности элементы, являющиеся на подложке крайними.

Принципиальная блок-схема по измерению фотоэлектрических параметров К.54.410. Для измерения фотоэлектрических параметров фотоприемников используются специальные стенды. К их числу относится серийная установка К.54.410 производства завода «Кварц». На рис. 5.15 приведена ее принципиальная блок-схема.

Источником ИК-излучения в установке является АЧТ, температура которого с помощью системы охлаждения поддерживается на уровне 573 К. В плоскости размещения чувствительного элемента АЧТ обеспечивает облученность около 10^{-4} Вт/см². В установке смонтирован механический модулятор оптического потока, позволяющий установить три скоростных режима его модуляции: 400, 800, 1200 Гц. Имеется блок нагрузочных сопротивлений от 10 до 1750 кОм, усилитель сигнала, источник постоянного тока для обеспечения напряжения смещения на измеряемом элементе до 100 В. Измеряемый фотоприемник или чувствительный элемент закрепляется в специальной кассете с помощью прижимных контактов.

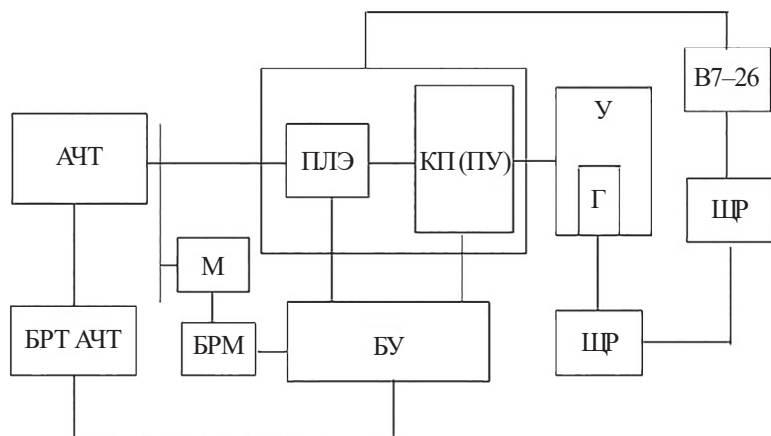


Рис. 5.15. Блок-схема установки К.54.410:

АЧТ – абсолютно черное тело; БРТ АЧТ – блок регулирования температуры АЧТ; М – модулятор; БРМ – блок регулирования частоты модуляции; ПЛЭ – приемник лучистой энергии; БУ – блок управления системами; КП (ПУ) – входное устройство с блоком нагрузочных сопротивлений; У – усилитель; Г – калибровочный генератор; В7–26 – универсальный вольтметр; ЦФ – осциллограф

В комплект установки также входят универсальный вольтметр для измерения темнового сопротивления фотоприемника и осциллограф. Приемник-фоторезистор подключается к усилителю параллельно нагрузочному сопротивлению (рис. 5.16), которое подбирается по возможности равным его темновому сопротивлению.

Сигнал фотоотклика в форме падения напряжения снимается с нагрузочного сопротивления. Для обеспечения направленного движения носителей в полупроводниковом слое чувствительного элемента на фотоприемник подается напряжение смещения, величина которого составляет от 5 до 50 В/мм.

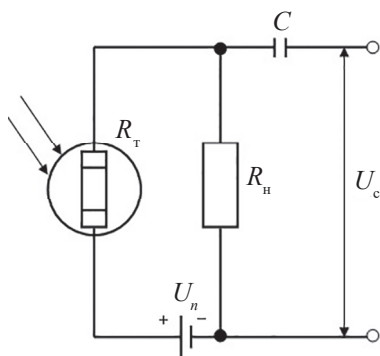


Рис. 5.16. Схема подключения фоторезистора к усилителю

Порядок работы на стенде К.54.410

1. Включить в сеть установку, а также, через стабилизатор напряжения, вольтметр, осциллограф.
2. Включить водяную помпу термостата, обеспечивающую охлаждение АЧТ.
3. Включить тумблер «разгон» и в течение 30 мин провести разогрев АЧТ до рабочей температуры. Показателем выхода на рабочий режим является положение стрелки «0» на контрольном приборе «температура АЧТ».
4. Выбрать и соответствующим тумблером установить частоту модуляции излучения (400, 800, 1200 Гц).
5. Установить необходимое напряжение смещения на фотоприемнике (до 100 В).

6. Измерить собственные шумы установки, включив тумблер $U_{\text{ш}}$ и считав показания с измерительного прибора « $U_{\text{ш}} - U_{\text{с}}$ ».

7. Установить фотоприемник в кассету, закрепив его прижимными контактами.

8. Измерить темновое сопротивление фотоприемника, включив тумблер $R_{\text{т}}$ и считав показания со шкалы универсального вольтметра В7–26.

9. Установить соответствующее $R_{\text{т}}$ нагрузочное сопротивление, подобрав переключателем ближайшее по величине значение. При значениях $R_{\text{т}} > 1750$ кОм установить нагрузочное сопротивление 1750 кОм.

10. Измерить шумы фотоприемника, включив тумблер $U_{\text{ш}}$ и считав показания с измерительного прибора « $U_{\text{ш}} - U_{\text{с}}$ ».

11. Измерить фотоотклик приемника $U_{\text{с}}$, включив тумблер $U_{\text{с}}$ и считав показания с измерительного прибора « $U_{\text{ш}} - U_{\text{с}}$ ». По экрану осциллографа убедиться в синусоидальном по форме характере сигнала.

Задание и порядок выполнения лабораторной работы

Задание к лабораторной работе включает:

1) измерение на стенде К.54.410 следующих характеристик пленок:

– темнового сопротивления ($R_{\text{т}}$), кОм;

– сигнала фотоотклика ($U_{\text{с}}$), мкВ;

– шумов ($U_{\text{ш}}$), мкВ;

2) расчет величины вольт-ваттной чувствительности элементов $S_{\text{ш}}$;

3) расчет величины обнаружительных способностей чувствительных элементов $D_{\lambda_{\text{max}}}^*$;

4) построение графических зависимостей омического сопротивления, вольт-ваттной чувствительности и обнаружительной способности от содержания в реакционной смеси соли галогенида аммония: $R_{\text{т}} = f([\text{NH}_4\Gamma])$, $S_{\text{ш}} = f([\text{NH}_4\Gamma])$ и $D_{\lambda_{\text{max}}}^* = f([\text{NH}_4\Gamma])$.

Порядок проведения лабораторной работы:

1. Включить установку К.54.410, водяную помпу термостата и тумблер «разгон».

2. Измерить необходимые параметры подготовленных сенсорных элементов в соответствии с порядком работы на стенде К.54.410. Результаты измерений внести в таблицу (прил. 5.1). Для каждого параметра, соответствующего определенной концентрации в растворе галогенида аммония, определить среднеарифметическое значение по результатам измерения трех чувствительных элементов.

3. По среднеарифметическим значениям U_c и $U_{ш}$ рассчитать величины вольт-ваттной чувствительности элементов S_u по уравнению (5.10).

4. Используя значения вольт-ваттной чувствительности, рассчитать величины обнаружительных способностей элементов $D_{\lambda_{max}}^*$ по формуле (5.15). При расчете принять значение эквивалентной шумовой полосы усилителя 125 Гц, величину облученности в плоскости чувствительного элемента 10^{-4} Вт/см², значение коэффициента использования излучения – 0.013.

5. Построить графические зависимости $R_T = f([NH_4\Gamma])$, $S_u = f([NH_4\Gamma])$, $D_{\lambda_{max}}^* = f([NH_4\Gamma])$.

6. Сделать подробные выводы о полученных в работе результатах.

Требования к оформлению отчета

Отчет по настоящей лабораторной работе должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- экспериментальной части;
- выводов.

Во *введении* формулируется цель работы и описываются методы ее достижения.

В *теоретической части* описываются законы оптического излучения, типы приемников ИК-излучения и их основные параметры.

Отмечается значение для сенсорной техники датчиков ИК-излучения на основе сульфида свинца.

В *экспериментальной части* приводятся порядок выполнения работы, технология изготовления чувствительных элементов, характеристика измерительного стенда К.54.410 и принципиальная электрическая схема измерения параметров фоторезисторов. Указываются основные условия измерения: температура, напряжение смещения, частота модуляции излучения, полоса пропускания усилителя, величина облученности и значение коэффициента использования излучения.

Выводы по работе должны содержать описание полученных результатов измерения параметров чувствительных элементов. Необходимо отметить характер полученных зависимостей параметров чувствительных элементов от содержания в реакционной смеси галогенида аммония. Указать, каким условиям синтеза соответствуют максимальные значения вольт-ваттной чувствительности и обнаружительной способности исследуемых пленок.

Вопросы для самоконтроля

1. Какой диапазон электромагнитного излучения соответствует ИК-области спектра и на какие поддиапазоны ее условно подразделяют?
2. Сформулируйте основные законы оптического излучения Кирхгофа, Стефана-Больцмана, Вина, Планка. Для каких объектов излучения они строго выполняются?
3. Дайте определение абсолютно черного тела. Используется ли оно на практике и для каких целей?
4. Что такое «окна прозрачности атмосферы»?
5. Назовите полупроводниковые материалы, фоточувствительные к ИК-области спектра.
6. Дайте определение понятий параметра и характеристики фотоприемника.
7. Что такое обнаружительная способность фотоприемника и в каких единицах она измеряется?
8. Какую роль играет добавка солей галогенидов аммония в реакционную смесь при осаждении пленок сульфида свинца?

5.5. Исследование фотоэлектрических свойств гидрохимически осажденных пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ (лабораторная работа 5)

Целью настоящей лабораторной работы являются изготовление чувствительных элементов на основе твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, проведение измерений основных фотоэлектрических параметров и установление влияния на функциональные свойства пленок содержания в реакционной смеси соли хлорида кадмия.

5.5.1. Фотоэлектрические свойства пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ в зависимости от их состава

Твердые растворы замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ являются перспективными фоточувствительными материалами инфракрасной техники. На их основе могут быть изготовлены фотоприемники и фотоприемные устройства для систем контроля и автоматизации технологических процессов в различных областях техники, а также приборы с зарядной связью (ПЗС), совмещающие в себе функции детектирования излучения и процесс первичной обработки сигнала.

На их основе разрабатываются полупроводниковые датчики, принцип работы которых основан на внутреннем фотоэффекте. С точки зрения достижения высоких пороговых характеристик очевидную перспективу имеет их получение в виде поликристаллических тонких пленок. При внутреннем фотоэффекте энергия, сообщаемая электронам фотонами, должна превышать ширину запрещенной зоны для обеспечения перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости, тем самым способствуя появлению неравновесных носителей тока. Именно концентрация неравновесных носителей (электронов или дырок) определяет уровень фоточувствительности полупроводникового материала.

Фоточувствительные материалы и изготовленные на их основе фотоприемники, работающие в режиме обнаружения (т. е. при выходном сигнале, сравнимом с уровнем собственных шумов), обычно описываются следующими фотоэлектрическими параметрами,

которые принято считать пороговыми: вольтовая чувствительность S_u , В/Вт, и обнаружительная способность $D_{\lambda_{\max}}^*$, см · Гц^{1/2}/Вт.

Для оценки этих параметров необходимо знать напряжение сигнала, напряжение шумов, ширину эквивалентной шумовой полосы измерительной цепи, площадь чувствительной площадки и ее облученность. При этом экспериментально определяемыми являются лишь напряжение сигнала и напряжение шума. Важнейшими параметрами фоточувствительных материалов, определяющими их практическое использование, являются также темновое сопротивление, постоянная времени и диапазон спектральной чувствительности.

В качестве материалов ИК-приемников в настоящее время традиционно используют кремний, германий, сульфиды и селениды свинца (PbS, PbSe), антимонид индия (InSb), твердые растворы замещения $Cd_xHg_{1-x}Te$, $Pb_xSn_{1-x}Te$, а также ряд других. Однако их фотоэлектрические и спектральные характеристики не всегда обеспечивают оптимальное решение той или иной практической задачи.

Сульфид свинца ($\Delta E_g = 0.4$ эВ) обладает фоточувствительностью в спектральном диапазоне 0.4–3.0 мкм с максимумом в области 2.3–2.5 мкм. При этом в «ближнем» диапазоне ИК-спектра он является одним из наиболее чувствительных материалов. В видимой области спектра высокой фоточувствительностью обладает такой широкозонный материал, как CdS ($\Delta E_g = 2.4$ эВ). В связи с этим использование твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, в которых свинец в кристаллической решетке PbS частично замещается кадмием, обеспечивает возможность плавного регулирования параметров и диапазона спектральной чувствительности, а также положения ее максимума за счет изменения состава (x) твердого раствора.

Совместным гидрохимическим осаждением сульфидов свинца и кадмия могут быть получены твердые растворы $Cd_xPb_{1-x}S$ относительно широкого круга составов. При этом используемый для их синтеза гидрохимический метод позволяет их получать в сильно пересыщенном состоянии по замещающему компоненту. Содержание CdS в твердом растворе $Cd_xPb_{1-x}S$ на основе кристаллической решетки сульфида свинца по лабораторным исследованиям может достигать 20 моль · % и более, что на четыре порядка

превышает данные равновесных фазовых диаграмм для системы CdS–PbS. Образование твердого раствора приводит к кардинальному изменению фото- и электрофизических свойств сульфида свинца, характер изменения которых подчиняется правилу аддитивности:

$$\gamma_{\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}} = x \cdot \gamma_{\text{CdS}} + (1 - x) \cdot \gamma_{\text{PbS}}, \quad (5.17)$$

где $\gamma_{\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}}$, γ_{CdS} , γ_{PbS} – некоторое физическое свойство соответственно твердого раствора и индивидуальных фаз сульфидов кадмия и свинца.

Изменяя состав твердого раствора, можно целенаправленно управлять областью спектральной чувствительности осажденной пленки, а также ее другими фотоэлектрическими параметрами. Одним из основных факторов регулирования состава твердого раствора является изменение соотношения концентраций незакомплексованных ионов кадмия и свинца в реакционной смеси.

На рис. 5.17 приведены для сравнения кривые спектральной чувствительности в относительных единицах пленок PbS, CdS и твердых растворов замещения различного состава на их основе от длины волны.

Задание и порядок выполнения лабораторной работы

Руководствуясь инструкцией работы на стенде К.54.410, приведенной в лабораторной работе 4 (разд. 5.4.5), измерить:

- темновое сопротивление синтезированных, согласно методике и заданию, изложенных в разд. 5.2.3 и 5.2.4, пленок (R_T), кОм;
- сигнал фотоотклика предварительно изготовленных чувствительных элементов (U_c), мкВ;
- шумов чувствительных элементов ($U_{ш}$), мкВ.

Рассчитать:

- величины вольт-ваттной чувствительности сенсорных элементов S_u ;
- величины обнаружительных способностей чувствительных элементов $D_{\lambda_{\max}}^*$.

Построить графические зависимости омического сопротивления, вольт-ваттной чувствительности и обнаружительной способности от содержания в реакционной смеси соли кадмия: $R_T = f([CdCl_2])$, $S_u = f([CdCl_2])$, $D_{\lambda, \max}^* = f([CdCl_2])$.

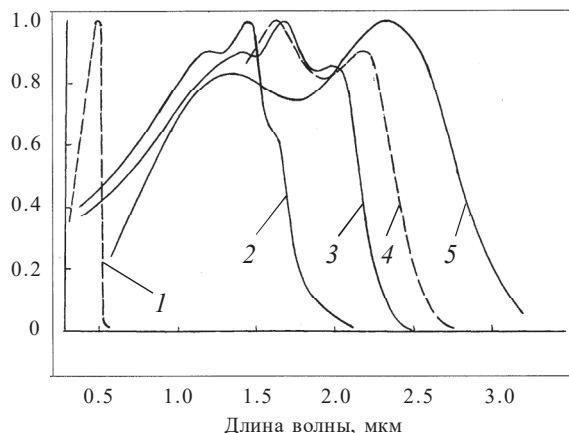


Рис. 5.17. Относительные спектральные характеристики фоточувствительности пленок:

1 — CdS; 2 — $Cd_1Pb_7S_8$; 3 — $Cd_1Pb_{15}S_{16}$; 4 — $Cd_1Pb_{26}S_{27}$; 5 — PbS

Порядок проведения лабораторной работы

1. Включить установку К.54.410, водяную помпу термостата и тумблер «разгон».

2. Подготовить к измерению сенсорные элементы из свежеосажденных пленок твердого раствора замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ различного состава, изготовленных согласно разд. 5.4.5 (лабораторная работа 4).

3. Измерить требуемые параметры сенсорных элементов (разд. 5.4.5, лабораторная работа 4). Результаты измерений внести в таблицу (прил. 5.2). Для каждого параметра, соответствующего определенному содержанию в твердом растворе сульфида кадмия, определить его среднеарифметическое значение по данным замеров трех чувствительных элементов.

4. По среднеарифметическим значениям U_c и $U_{ш}$ рассчитать величины вольт-ваттной чувствительности элементов S_u по уравнению (5.10).

5. Используя значения вольт-ваттной чувствительности, рассчитать величины обнаружительных способностей элементов $D_{\lambda_{max}}^*$ по формуле (5.15). При расчете принять значение эквивалентной шумовой полосы усилителя 125 Гц, величину облученности в плоскости чувствительного элемента 10^{-4} Вт/см², значение коэффициента использования излучения – 0.01.

6. Построить графические зависимости $R_T = f([CdCl_2])$, $S_u = f([CdCl_2])$, $D_{\lambda_{max}}^* = f([CdCl_2])$.

7. Сделать подробные выводы о полученных в работе результатах.

Требования к оформлению отчета

Отчет по лабораторной работе должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- экспериментальной части;
- выводов.

Во *введении* формулируется цель работы и описываются методы ее достижения.

В *теоретической части* описываются законы оптического излучения, типы приемников ИК-излучения и их основные параметры. Излагается правило аддитивного изменения свойств твердого раствора. Отмечается значение для сенсорной техники фоточувствительных материалов на основе пересыщенных твердых растворов $CdPb_{1-x}S_x$.

В *экспериментальной части* приводятся порядок выполнения работы, технология изготовления чувствительных элементов, характеристика измерительного стенда К.54.410 и принципиальная электрическая схема измерения параметров фоторезисторов. Указываются основные условия измерения: температура, напряжение

смещения, частота модуляции излучения, полоса пропускания усилителя, величина облученности и значение коэффициента использования излучения.

Выводы по работе должны содержать описание полученных результатов измерения параметров чувствительных элементов. Необходимо отметить характер полученных зависимостей параметров от содержания в реакционной смеси соли кадмия. Указать каким его значениям соответствуют максимальные значения вольтовой чувствительности и обнаружительной способности.

Вопросы для самоконтроля

1. В каком спектральном диапазоне фоточувствительны пленки твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$?
2. Что такое правило аддитивности, как его используют при прогнозировании свойств твердых растворов замещения?
3. Как зависит область спектральной чувствительности пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ от их состава?
4. Какие условия процесса гидрохимического синтеза могут определять состав твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$?
5. По какой формуле рассчитывается обнаружительная способность фотоприемника и как она зависит от площади чувствительного элемента?
6. Каким методом определяется состав твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$?

5.6. Определение периода кристаллической решетки и состава гидрохимически осажденных пленок твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ (лабораторная работа 6)

Пленки твердых растворов на основе сульфида свинца $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ находят широкое применение в качестве функциональных материалов оптоэлектроники. Они являются материалами для высокочувствительных фоторезисторов, солнечных батарей, солнцезащитных экранов. Одним из эффективных методов их получения является гидрохимическое осаждение из водных сред, содержащих соли

металлов, комплексующие их добавки, тиокарбамид и щелочной агент. Осаждение проводят на диэлектрические подложки в температурном режиме 333–368 К. Изменение соотношения солей металлов в реакционной смеси позволяет варьировать состав твердых растворов, а следовательно, электрические и фоточувствительные свойства.

Гидрохимический метод синтеза используется для получения пересыщенных твердых растворов $\text{CdPb}_{1-x}\text{S}$, содержание замещающего компонента CdS в которых превышает их равновесные концентрации на 3–5 порядков. Так, при 353 К были получены сильно пересыщенные пленки твердых растворов, содержащих более 20 моль · % CdS.

В большинстве случаев состав твердых растворов замещения определяется с использованием рентгеновского метода анализа. Суть его заключается в определении периода кристаллической решетки твердого раствора с последующим нахождением количества замещающего компонента, используя правило Вегарда или правило аддитивности.

Целью настоящей лабораторной работы является определение состава твердого раствора замещения по результатам рентгеновского исследования его кристаллической структуры.

5.6.1. Структурные исследования тонких пленок сульфидов металлов

Основным методом исследования структуры соединений является дифракция волн, взаимодействующих с атомами. Длины этих волн сравнимы с межатомными расстояниями. Самым распространенным методом является дифракция рентгеновского излучения. В основе дифракционных исследований лежит измерение интенсивности рассеянного излучения. Колебания электрического поля падающей электромагнитной волны вызывают смещения электронов атома, при этом электроны колеблются с частотой, равной частоте колебаний электромагнитной волны, и сами служат источниками получения той же частоты. Поглощение и испускание излучения электронами атомов представляют собой рассеяние.

Рассмотрим падение волны (рис. 5.18) с длиной λ на семейство параллельных плоскостей (hkl) кристалла с межплоскостным расстоянием d_{hkl} .

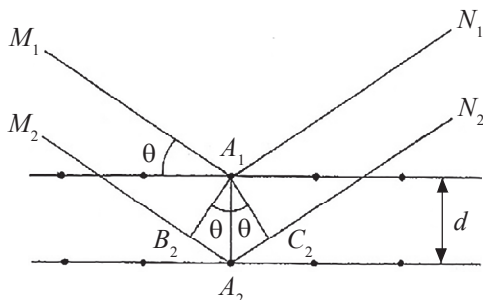


Рис. 5.18. К выводу уравнения Вульфа–Брэгга. Луч $M_1A_1N_1$ проходит расстояние на $B_2A_2 + A_2C_2$ меньше, чем лучи $M_2A_2N_2$; $B_2A_2 = A_2C_2 = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$, т. е. $2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$ ($n = 1, 2, 3 \dots$)

Разность хода лучей, отраженных от соседних атомов, равна $2d_{hkl} \cdot \sin \theta$, где θ – угол скольжения. При упругом рассеянии длины волн падающего и рассеянного излучений равны между собой. Излучение, отраженное от соседних атомных плоскостей, при интерференции может как усиливаться, так и ослабляться. Усиление, т. е. интерференционный максимум, наблюдается при рассеянии соседними плоскостями в одной фазе. Для этого разность хода должна составлять целое число длин волн:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda. \quad (5.18)$$

Это условие известно как закон Вульфа – Брэгга и является следствием периодичности пространственной решетки. Оно не связано с расположением атомов в ячейке, которое определяет относительную интенсивность дифрагированного излучения.

Соотношение (5.18) используется для определения межплоскостных расстояний и последующего расчета параметров элементарной ячейки кристалла. Каждому семейству плоскостей (hkl) кристаллической решетки соответствует набор интерференционных максимумов, которые наблюдаются при определенных значениях угла θ . Совокупность отличающихся по интенсивности отра-

жений от разных плоскостей (hkl) образует дифракционный спектр. Определение индексов всех линий дифракционного спектра кристалла позволяет рассчитать размеры элементарной ячейки.

Рентгенограмма для определения периода кристаллической решетки может быть получена на дифрактометре ДРОН-3 с использованием скорости вращения счетчика вокруг образца 2–4 град/мин. Типичная рентгенограмма сульфида свинца приведена на рис. 5.19.

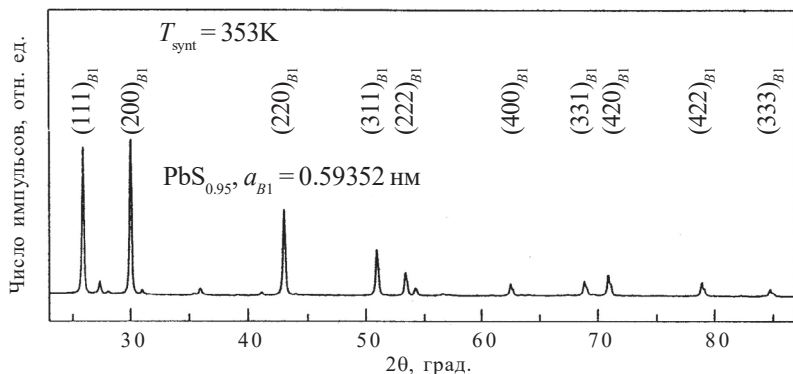


Рис. 5.19. Рентгенограмма пленки PbS, полученной осаждением при $T = 353$ К из реакционной смеси, содержащей (моль \cdot л $^{-1}$): $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0.05$, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 5.0$, $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0.3$. Показано положение дифракционных отражений кубической структуры со структурой B1.

Поскольку толщина пленок не превышала 0.6 мкм, на всех рентгенограммах наряду с отражениями фазы со структурой B1 присутствуют рефлексы ситалловой подложки. Излучение $\text{CuK}\alpha_{1,2}$

Пользуясь угловыми отметками, определяем положение интерференционных максимумов (с точностью до 0.1°) на рентгенограмме. Каждому углу скольжения (θ) соответствует определенная плоскость (hkl).

При определении важной структурной единицы – периода кристаллической решетки (a) – необходимо помнить, что относительная ошибка зависит от значения угла θ и абсолютной погрешности $\Delta\theta$ по формуле

$$\frac{\Delta a}{a} = \Delta\theta \cdot \text{ctg } \theta. \quad (5.19)$$

Исходя из этого, рекомендуется определение периода кристаллической решетки проводить по линии, имеющей угол отражения в интервале $70\text{--}82^\circ$.

Интенсивность отражения вблизи максимума изменяется сравнительно медленно, особенно для широких задних линий, т. е. для больших значений углов отражения. Если учесть, что погрешность в измерении интенсивности конечна, то определить с достаточной точностью ($\Delta\theta$ порядка $0.2\text{--}0.5^\circ$) положение максимума непосредственным измерением интенсивности вблизи него невозможно. Поэтому для определения положения максимума необходимо использовать метод экстраполяции. Чаще всего используется следующая процедура (рис. 5.20).

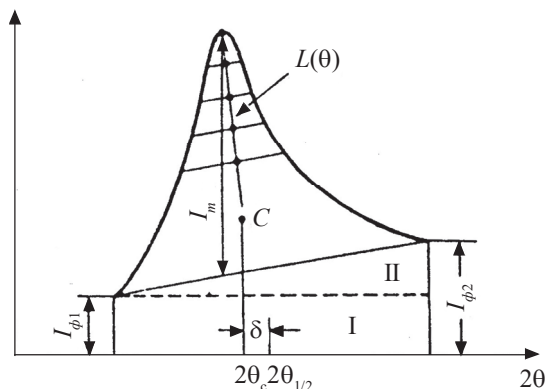


Рис. 5.20. К методике определения положения центра тяжести и максимума дифракционной линии

Строится профиль линии рефлекса путем измерения интенсивности в точках, разделенных промежутком $\Delta\theta \approx 3\text{--}5^\circ$. Затем определяются середины отрезков, соединяющих точки профиля линии, лежащие по разные стороны максимума и имеющие равные интенсивности. При этом интенсивность определяется как разность между измеренной интенсивностью и интенсивностью фона, изменение которого в пределах линии можно считать линейным. Пересечение линии, соединяющей середины отрезков с профилем, определяет положение максимума дифракционной линии. Прежде всего

следует выяснить, насколько точно определяется положение середин отрезков. Для определения максимума линии кривая $L(\theta)$, соединяющая точки θ_n , экстраполируется до пересечения с профилем. Линейной функция $L(\theta)$ будет либо для симметричного профиля, либо для профиля треугольной формы.

Если учесть, что используемые для измерений задние линии обычно слабые, то ошибка в измерении интенсивности в точках профиля, близких к максимуму, может составить 5–10 %, а соответствующие ошибки в определении положения середин горизонтальных секущих θ могут достигать нескольких минут.

По найденному значению угла скольжения θ находят по таблице значение межплоскостного расстояния. Уравнение Вульфа–Брэгга, связывающее межплоскостное расстояние d_{hkl} для отражения (hkl) с углом дифракции θ и периодом решетки a_{B1} , позволяет определить постоянную кристаллической решетки для кристаллов кубической системы, каковыми являются кристаллы PbS и твердые растворы на его основе:

$$a_{B1} = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (5.20)$$

Для точного определения периода кристаллической решетки исследуемого вещества, учитывающего юстировку рентгеновского аппарата, используют метод эталона, заключающийся в одновременной съемке рентгенограммы исследуемого вещества и эталонных материалов, в качестве которых могут использоваться монокристаллический кремний, германий и кварц. Поправка определяется по угловому расстоянию между рефлексам исследуемого образца и эталона.

5.6.2. Правило Вегарда

При образовании твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ происходит замещение ионов свинца (радиус ионов Pb^{2+} равен 0.120 нм) в кристаллической решетке сульфида свинца ионами кадмия (радиус ионов Cd^{2+} равен 0.097 нм), при этом на рентгенограмме наблюдается смещение всех рефлексов в сторону больших углов с уменьшением периода, характерного для базового материала – PbS. Изменение

периодов кристаллической решетки при образовании твердых растворов происходит в соответствии с правилом Вегарда, которое гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решетки твердого раствора и концентрацией отдельных его элементов. Таким образом, параметры кристаллической решетки (a) твердого раствора для веществ с одинаковой структурой решетки могут быть найдены путем линейной интерполяции между параметрами решетки исходных соединений.

Содержание сульфида кадмия в твердом растворе замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ оценивается по периоду решетки в предположении, что зависимость периода кристаллической решетки от состава твердого раствора $a(x)$ может быть представлена в виде

$$a_{\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}} = x \cdot a_{\text{CdS}} + (1-x) \cdot a_{\text{PbS}}, \quad (5.21)$$

откуда x можно выразить как

$$x = \frac{a_{\text{PbS}} - a_{\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}}}{a_{\text{PbS}} - a_{\text{CdS}}}. \quad (5.22)$$

Параметр решетки пленок пересыщенных твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ можно определять по расщеплению линий (331), (400), (420), расположенных в больших углах. Правило Вегарда довольно часто соблюдается не очень точно, и наблюдаются отклонения от него (выпуклые или вогнутые кривые). Возможные отклонения для сульфидных систем с малым замещением не превышают 10^{-4} нм. Ошибка определения содержания замещающего компонента не превышает ± 0.4 моль · % с 90 % доверительной вероятностью.

Величину периода решетки твердых растворов более точно можно найти экстраполяционным методом Нельсона–Райли с учетом межплоскостных расстояний всех наблюдаемых дифракционных отражений, которые описываются функцией псевдо-Фойгта. В этом случае съемка проводится в медном излучении с применением пиролитического графита в качестве монохроматора для выделения $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -дублета из сплошного спектра в интервале углов 2θ от 10 до 100 градусов в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и временем накопления сигнала в точке 5 с.

5.6.3. Методика определения периода кристаллической решетки

и состава твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$

1. Пользуясь угловыми отметками, определяем на рентгенограмме PbS ($\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$) для плоскости (420) положение интерференционного максимума (2θ) с точностью до 0.1° .

2. По таблице межплоскостных расстояний находим d для соответствующего угла θ .

3. Проводим расчет периода кристаллической решетки по уравнению Вульфа–Брэгга (5.18) и принимаем это значение в качестве эталонного периода кристаллической решетки PbS . Поскольку данный параметр для синтезированного CdS определить невозможно в связи с его рентгеноаморфной структурой, принимаем $a_{\text{CdS}} = 0.5516$ нм.

4. Аналогично определяем период кристаллической решетки твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$.

5. Пользуясь правилом Вегарда, аналитически по формуле (5.22) находим содержание сульфида кадмия x в кристаллической решетке сульфида свинца.

6. Написать формулу твердого раствора замещения с учетом полученного значения x .

Задание и порядок выполнения лабораторной работы

По заданию преподавателя анализом рентгенограмм определить составы твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$. Порядок выполнения работы следующий:

1. Используя снятую рентгенограмму образца гидрохимически осажденной пленки индивидуального сульфида свинца, провести определение периода кристаллической решетки PbS согласно приведенной выше методики.

2. Провести определение периодов кристаллических решеток пленок твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, синтезированных ранее в лабораторной работе 2 либо по рентгенограммам, предложенным преподавателем.

3. Используя правило Вегарда, расчетным путем определить содержание в исследуемых твердых растворах замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ сульфида кадмия и написать их формульные единицы.

Пример выполнения расчетов. По результатам обработки рентгенограмм пленок PbS и $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ получены следующие значения углов 2θ рефлекса от грани (420): 71.06 и 71.18° соответственно. По углу θ , равному 35.53 для PbS и 35.59 для $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, находим межплоскостные расстояния d_{420} в этих соединениях, которые равны 1.3227 и 1.32085 Å.

Для расчета периода кристаллической решетки используем уравнение (5.20). Таким образом, период кристаллической решетки индивидуального сульфида свинца будет равен

$$a_{\text{PbS}} = 1.3227 \cdot \sqrt{4^2 + 2^2 + 0^2} = 5.915 \text{ Å}.$$

Аналогичным образом определяем период кристаллической решетки для твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$:

$$a_{\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}} = 1.32085 \cdot \sqrt{4^2 + 2^2 + 0^2} = 5.907 \text{ Å}.$$

Зная значения периода псевдокубической кристаллической решетки сульфида кадмия $a_{\text{CdS}} = 0.5516$ нм и решетки сульфида свинца $a_{\text{PbS}} = 0.5915$ нм, можно рассчитать содержание сульфида кадмия в твердом растворе, используя следующую формулу:

$$x = \frac{a_{\text{PbS}} - a_{\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}}}{a_{\text{PbS}} - a_{\text{CdS}}} = \frac{0.5915 - 0.5907}{0.5915 - 0.5516} = 0.2.$$

Формула твердого раствора замещения будет иметь вид $\text{Cd}_{0.02}\text{Pb}_{0.98}\text{S}$.

Требования к оформлению отчета

Отчет должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- результатов проведенных расчетов;
- выводов по работе.

Во *введении* формулируется цель работы и описываются методы ее достижения.

В *теоретической части* описываются законы взаимодействия рентгеновского излучения с веществом, методы структурных исследований пленок и определения состава твердого раствора замещения.

В *расчетной части* приводятся результаты обработки рентгенограмм, определения периодов решеток пленок индивидуального сульфида свинца и твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, рассчитываются их составы.

Выводы по работе должны содержать описание полученных результатов по определению составов твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, зависимость состава твердых растворов от условий получения пленок.

Вопросы для самоконтроля

1. В каком типе решетки кристаллизуется сульфид свинца?
2. Что вам известно о формировании твердых растворов замещения в системе CdS-PbS ?
3. Сформулируйте закон Вульфа–Брэгга.
4. Как определяется период кристаллической решетки с использованием уравнения Вульфа–Брэгга?
5. Какие существуют приемы повышения точности определения периода кристаллической решетки?
6. В чем суть правила Вегарда? Всегда ли оно выполняется?
7. Какие существуют отклонения от правила Вегарда? Их величина для сульфидных систем.
8. Какие прецизионные методы определения периода кристаллической решетки вещества вам известны?

Приложение 5.1

Фотоэлектрические параметры тонкопленочных чувствительных элементов (5×5 мм) на основе PbS

Условия измерений

Температура окружающей среды – _____

Источник излучения – _____

Облученность в плоскости элемента – _____

Напряжение смещения – _____

Частота модуляции излучения – _____

Эквивалентная шумовая полоса усилителя – _____

Собственные шумы установки – _____

Номер опыта	Номер чувствительного элемента	R_r , кОм	U_c , мкВ	$U_{ш}$, мкВ	S_u , В/Вт	$D\lambda_{\max}^*$, см · Гц ^{1/2} · В ⁻¹
	1.					
	2.					
	3.					
	Среднее значение параметра					
	1.					
	2.					
	3.					
	Среднее значение параметра					

Приложение 5.2

Фотоэлектрические параметры тонкопленочных чувствительных элементов (5×5 мм) на основе твердых растворов $\text{CdPb}_{1-x}\text{S}$

Условия измерений

Температура окружающей среды – _____

Источник излучения – _____

Облученность в плоскости элемента – _____

Напряжение смещения – _____

Частота модуляции излучения – _____

Эквивалентная шумовая полоса усилителя – _____

Собственные шумы установки – _____

Номер опыта	Содержание в твердом растворе CdS , моль/л	Номер чувстви- тельного элемента	R_t , кОм	U_c , мкВ	$U_{ш}$, мкВ	S_u , В/Вт	$D\lambda_{\max}^*$, см · Гц ^{1/2} · В ⁻¹
		1.					
		2.					
		3.					
		Среднее значение параметра					
		1.					
		2.					
		3.					
		Среднее значение параметра					

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеева Т. А. Влияние катионных составляющих реакционной смеси на кинетику, структуру и свойства тонких пленок сульфида свинца / Т. А. Алексеева, В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева и др. // Бутлеров. сообщения. – 2009. – Т. 17, № 6. – С. 13–21.

Алесковский В. Б. Химия твердых веществ : учеб. пособие / В. Б. Алесковский. – М. : Высш. шк., 1978. – 256 с.

Андриевский Р. А. Основы наноструктурного материаловедения: Возможности и проблемы / Р. А. Андриевский. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 252 с.

Антоненко С. В. Технология тонких пленок : учеб. пособие / С. В. Антоненко. – М. : МИФИ, 2008. – 104 с.

Батлер Дж. Н. Ионные равновесия / Дж. Н. Батлер. – М. : Химия, 1973. – 448 с.

Беленький М. А. Электроосаждение металлических покрытий : справ. / М. А. Беленький, А. Ф. Иванов. – М. : Металлургия, 1985. – 288 с.

Бобров Г. В. Нанесение неорганических покрытий : учеб. пособие / Г. В. Бобров, А. А. Ильин. – М. : Интернет Инжиниринг, 2004. – 624 с.

Борило Л. П. Тонкопленочные неорганические наносистемы / Л. П. Борило. – Томск : Том. гос. ун-т, 2012. – 134 с.

Булах А. Г. Общая минералогия : учеб. / А. Г. Булах. – СПб. : Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1999. – 356 с.

Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // Рос. хим. журн. – 2002. – Т. 46, № 5. – С. 57–63.

Гудилин Е. А. Процессы кристаллизации в химическом материаловедении / Е. А. Гудилин, А. А. Елисеев. – М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2006. – 90 с.

Гусева А. Ф. Справочник по общей и неорганической химии / А. Ф. Гусева, Е. В. Закс. – Екатеринбург : Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького, 2001. – 39 с.

Данилина Т. И. Технология тонкопленочных микросхем : учеб. пособие / Т. И. Данилина. – Томск : Том. межвуз. центр дистанцион. образования, 2006. – 164 с.

Епифанов Г. И. Физические основы конструирования и технология РЭА и ЭВА : учеб. пособие / Г. И. Епифанов, Ю. А. Мома. – М. : Сов. радио, 1979. – 352 с.

Ишанин Г. Г. Источники и приемники излучения : учеб. пособие / Г. Г. Ишанин, Э. Д. Панков, А. Л. Андреев и др. – СПб. : Политехника, 1991. – 240 с.

Китаев Г. А. Кинетика разложения тиомочевины в щелочных средах / Г. А. Китаев, И. Т. Романов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1974. – Т. 17, № 9. – С. 1427–1428.

Китаев Г. А. Условия химического осаждения зеркальных пленок сульфида свинца / Г. А. Китаев, Г. М. Фофанов, А. Б. Лундин // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1967. – Т. 3. – С. 473–478.

Ковба Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. – М. : Изд-во Москов. ун-та, 1976. – 232 с.

Криксунов Л. З. Справочник по основам инфракрасной техники / Л. З. Криксунов. – М. : Сов. радио, 1978. – 400 с.

Кузьмичева Г. М. Кристаллохимические закономерности в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Основные кристаллические структуры соединений : учеб. пособие / Г. М. Кузьмичева. – М. : МИТХТ, 2000. – 85 с.

Кумок В. Н. Произведения растворимости / В. Н. Кумок, О. М. Кулешова, Л. А. Карабин. – Новосибирск : Наука, 1983. – 266 с.

Ландау Л. Д. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1976. – Ч. 1. – 584 с.

Ларичев Т. А. Массовая кристаллизация в неорганических системах : учеб. пособие / Т. А. Ларичев, Л. В. Сотникова, Б. А. Сечкарев и др. – Кемерово : Кузбассвуиздат, 2006. – 176 с.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 448 с.

Макаров Е. С. Изоморфизм атомов в кристаллах / Е. С. Макаров. – М. : Атомиздат, 1973. – 288 с.

Макарчук М. В. Физика тонких пленок : конспект лекций / М. В. Макарчук, А. П. Королев. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2013. – 44 с.

Макурин Ю. Н. Промежуточный комплекс в химических реакциях / Ю. Н. Макурин, Р. Н. Плетнев, Д. Г. Клещев и др. – Свердловск : АН СССР УрО, 1990. – 78 с.

Марков В. Ф. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент / В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева, П. Н. Иванов. – Екатеринбург : УрО РАН, 2006. – 218 с.

Маскаева Л. Н. Влияние солей кадмия на состав и свойства осажденных пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ // Журн. неорганической химии. – 2004. – Т. 49, № 7. – С. 1065–1071.

Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. – М. : Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. – 863 с.

Мокрушин С. Г. Образование CdS на границе раздела фаз твердое тело – раствор / С. Г. Мокрушин, Ю. Д. Ткачев // Коллоидный журнал. – 1961. – Т. 23, № 4. – С. 438–441.

Никифоров И. А. Адсорбционные методы в экологии : учеб. пособие / И. А. Никифоров ; СГУ им. Н. Г. Чернышевского. – Саратов, 2011. – 45 с.

Палатник Л. С. Материаловедение в микроэлектронике / Л. С. Палатник, В. К. Сорокин. – М. : Энергия, 1977. – 280 с.

Пичугин В. Ф. Материаловедение поверхности и тонких пленок / В. Ф. Пичугин. – Томск : Изд-во ТПУ, 2008. – 173 с.

Равич Ю. И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS / Ю. И. Равич, Б. А. Ефимова, И. А. Смирнов. – М. : Наука, 1968. – 384 с.

Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер. – М. : Техносфера, 2010. – 352 с.

Розенберг Г. В. Многолучевая интерферометрия и интерференционные светофильтры / Г. В. Розенберг. – Ч. 1 : Успехи физ. наук. – 1952. – Т. 47, вып. 1. – 50 с.

Рощина Т. М. Адсорбционные явления и поверхность // Сорос. образоват. журн. – 1998. – № 2. – С. 89–94.

Самсонов Г. В. Сульфиды / Г. В. Самсонов, С. В. Дроздова. – М. : Металлургия, 1972. – 304 с.

Спектор Ю. Е. Технология нанесения и свойства покрытий : курс лекций / Ю. Е. Спектор, Р. Г. Еромасов. – Красноярск : СФУ, 2008. – 271 с.

Спиваковский В. Б. Аналитическая химия олова / В. Б. Спиваковский. – М. : Наука, 1975. – 253 с.

Справочник химика / под ред. Б. П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. ; Л. : Химия, 1965. – Т. 3. – 1005 с.

Стрельцов Е. А. Электрохимическое осаждение тонких пленок и наноструктур полупроводниковых халькогенидов металлов / Е. А. Стрельцов // Вестн. БГУ. – 2011. – Сер. 2. – № 3. – С. 15–19.

Суйковская Н. В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок / Н. В. Суйковская. – Л. : Химия, 1971. – 200 с.

Таусон В. Л. Физико-химические превращения реальных кристаллов в минеральных системах / В. Л. Таусон, М. Г. Абрамович. – Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1988. – 272 с.

Технология тонких пленок : справ. : в 2 т. / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга ; пер. с англ. под ред. М. И. Елинсона, Г. Г. Смолко. – М. : Сов. радио, 1977. – Т. 1. – 664 с.

Технология тонких пленок : справ. : в 2 т. / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга ; пер. с англ. под ред. М. И. Елинсона, Г. Г. Смолко. – М. : Сов. радио, 1977. – Т. 2. – 768 с.

Тихонов А. С. Исследование лимоннокислых комплексных соединений свинца в зависимости от pH водной среды / А. С. Тихонов // Тр. Воронеж. гос. ун-та : сб. работ хим. фак. – 1958. – Т. 49. – С. 79–94.

Третьякова Н. А. Кинетика гидрохимического осаждения пленок селенида свинца, их состав, структура и свойства // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. – Т. 7, № 2. – С. 189–194.

Угай Я. А. Электрохимический способ получения пленок, содержащих сульфиды кадмия и свинца / Я. А. Угай, О. Б. Яценко, Е. М. Авербах и др. // Электрохимия. – 1976. – Т. 12, № 5. – С. 835.

Фрицше К. Получение полупроводников / К. Фрицше. – М. : Мир, 1964. – 436 с.

Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии : учеб. / Ю. Г. Фролов. – М. : Химия, 1982. – 400 с.

Чопра К. Тонкопленочные солнечные элементы / К. Чопра, С. Дас. – М. : Мир, 1986. – 440 с.

Шмаков М. Очистка поверхности пластин и подложек. Технологии в электронной промышленности / М. Шмаков, В. Паршин, А. Смирнов. – 2008. – № 5. – С. 76–80 ; № 6. – С. 72–75.

Шутов Д. А. Процессы микро- и нанотехнологий : лаборатор. практикум / Д. А. Шутов, Д. В. Ситанов. – Иваново : ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2006. – Ч. 2. – 135 с.

Щукин Е. Д. Коллоидная химия : учеб. / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М. : Высш. шк., 2004. – 445 с.

Bethke P. M. Sub solids relations in the system PbS – CdS / P. M. Bethke, P. B. Barton // Amer. Miner. – 1971. – Vol. 56. – P. 2034–2039.

Chalapathy R. B. V. Chemical spray pyrolysis of CuGaSe₂ thin films / R. B. V. Chalapathy, K. T. Reddy. Ramakrishna // Advanced materials science and technology. – 1998. – Vol. 1, № 2. – P. 1–5.

Kumar S. Characterization of vacuum evaporated PbS thin films / S. Kumar, T. P. Sharma, M. Zulfequar // Physica B. – 2003. – Vol. 325. – P. 8–16.

Martell A. E. Metal complexes in aqueous solutions / A. E. Martell, R. D. Hancock. – N. Y. : Plenum Press, 1996. – 264 p.

Meshram R. S. Structural and optical properties of CdS thin films obtained by spray pyrolysis / R. S. Meshram, B. M. Suryavanshi, R. M. Thombre // Advances in Applied Science Research. – 2012. – Vol. 3. – P. 1563–1571.

Popescu V. Optical properties of PbS – CdS multilayers and mixed (CdS + PbS) thin films deposited on glass substrate by spray pyrolysis / V. Popescu, H. I. Naşcu, E. Darvasi // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2006. – Vol. 8. – P. 1187–1193.

Preetha K. C. Optimization of PbS thin films using different metal ion sources for photovoltaic applications / K. C. Preetha, T. L. Remadevi // Journal of Materials Science : Materials in Electronics. – 2013. – Vol. 24. – P. 489–498.

Thiagarajan R. Influence of reactant concentration on nano crystalline PbS thin films prepared by Chemical Spray Pyrolysis / R. Thiagarajan, M. M. Beevi, M. Anusuya // Optoelectronics and Advanced Materials: Rapid Communications. – 2012. – Vol. 6. – P. 132–135.

Учебное издание

Маскаева Лариса Николаевна
Федорова Екатерина Алексеевна
Марков Вячеслав Филиппович

ТЕХНОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ

Учебное пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *Т. А. Федорова*
Корректор *Т. А. Федорова*
Компьютерная верстка *Г. Б. Головина*

Подписано в печать 24.05.19. Формат 60×84/16.

Бумага офсетная. Цифровая печать.

Уч.-изд. л. 11,8. Усл. печ. л. 13,72. Тираж 40 экз. Заказ 57.

Издательство Уральского университета.

Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ

620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.

Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28

E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ

620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.

Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13

Факс +7 (343) 358-93-06

<http://print.urfu.ru>

Для заметок

